

MÄDÄTYSJÄÄNNÖKSEN KASAVARASTOINNIN AIKAiset MUUTOKSET



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

HAMK
HÄMEEN AMMATTIKORKEAKOULU

Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö
Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma
Visamäki, syksy 2014

Terhi Björklund

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyö tehtiin osana Bioliike-hanketta, jonka tarkoituksena on tehostaa biojätteiden ja lietteiden käsittelyä ja edistää ravinteiden kierrätystä sekä lopputuotteiden hyödyntämistä. Bioliike toteutetaan yhteistyössä FUAS-ammattikorkeakoulujen ja alueella toimivien vesi- ja jätehuollon toimijoiden sekä biopolttoaineiden tuottajien kanssa. Hankkeen rahoittajana toimii Etelä-Suomen EAKR-ohjelma, jota koordinoi Etelä-Suomen maakuntien yhteinen EU-yksikkö.

Tähän työhön on koottu tietoa anaerobisesta hajoamisesta, biokaasutuksesta, mädätysjäännöksen koostumuksesta ja käsittelystä sekä lopputuotteen hyödyntämisestä.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, miten mädätysjäännös muuttuu ja kypsyy kasalla varastoitaessa ja onko kääntämisellä tai seosaineella vaikutusta kypsyyn kehittymiseen. Tarkoituksena oli myös selvittää soveltuuko Oxitop®-menetelmä mädätysjäännöksen hiilidioksidintuoton mittaamiseen. Näitä tuloksia verrattiin COD-arvon ja VFA-pitoisuuksien muutoksiin. Myös pH:n, lämpötilan, fosforin ja typen muutosta seurattiin. Käytännön osuus suoritettiin maaliskokuussa 2013 ja näytteitä mädätysjäännöskasasta analysoitiin kolmen kuukauden ajan kesä-syyskuussa 2013.

Mädätysjäännöskasan kääntelyn voidaan todeta hieman edesauttavan kypsyamisprosessia varastoinnin aikana. Oxitop®-menetelmä soveltuu hyvin mädätysjäännöksen hiilidioksidintuoton mittaamiseen. Mädätysjäännöksessä tapahtuu laatumuutoksia kasavarastoinnissa, minkä vuoksi on tärkeää, että peltoviljelyssä tehtäisiin analyysit juuri ennen käyttöä. Liukoista typpeä ja fosforia todettiin menetettävän todennäköisesti valumien mukana, typpeä mahdollisesti myös haihtumalla. Mädätysjäännöksen kokonaistyyppi- ja kokonaisfosforipitoisuuksien kannalta liukoisten ravinteiden vähenemisellä ei välttämättä ole suurta merkitystä, sillä esim. liukoisen typen osuus kokonaistypestä on tyypillisesti alle 20 %.

Avainsanat Biokaasulaitos, mädätysjäännös, kasavarastointi, Oxitop®-menetelmä

Sivut

36 s. + liitteet 6 s.



HÄMEENLINNA

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Environmental Biotechnology

| | | |
|---------------|-----------------|------------------|
| Author | Terhi Björklund | Year 2014 |
|---------------|-----------------|------------------|

| | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| Subject of Bachelor's thesis | Changes in a pile-stored digestate |
|-------------------------------------|------------------------------------|

ABSTRACT

The thesis is part of a project called "Bioliike", whose purpose is to improve the treatment of biowastes and sludge and to promote the recycling of nutrients and utilization of end products. The project "Bioliike" is carried out in cooperation with FUAS universities, water supply and waste management companies and producers of biofuels in the same region. The project is funded by South Finland's ERDF-program.

The purpose of this thesis was to find out how the pile-stored digestate changes and matures and whether the turning of the mass or the mixture added have an effect on the maturing process. Another aim was to examine if the Oxitop method is applicable to the measurement of carbon dioxide yield. The experiments were carried out from March to October in 2013 and the digestate samples were analyzed from June to September 2013. The results obtained were compared to the changes in the COD value and VFA content. In addition, the changes in pH, temperature, nitrogen and phosphorus were observed.

The thesis also discusses anaerobic digestion, digestion process, the composition and treatments of digestates and utilization possibilities for the digestates.

The results of the study show that turning the pile-stored digestate slightly promotes the maturing process and the Oxitop method is applicable to the measurement of carbon dioxide yield of the digestate. Quality changes take place in the digestate during pile storing. Therefore, it is important to do an analysis just before spreading fertilizers to the field. Soluble nitrogen and soluble phosphorus will be lost with leachates, but this is not very significant from the point of view of the total nitrogen and phosphorus content, while the share of the soluble nitrogen of the total nitrogen is maximum around 20 %.

Keywords Biogas facility, digestate, pile storage, Oxitop® method

Pages 36 p. + appendices 6

SISÄLLYS

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | JOHDANTO..... | 1 |
| 2 | ANAEROBINEN HAJOITUS | 2 |
| 2.1 | Prosessivaihtoehdot..... | 2 |
| 2.2 | Prosessin kulku..... | 3 |
| 2.3 | Eri laitostyypit | 3 |
| 3 | MÄDÄTYSJÄÄNNÖS | 4 |
| 4 | MÄDÄTYSJÄÄNNÖKSEN KÄSITTELY | 5 |
| 4.1 | Fraktiointi..... | 5 |
| 4.2 | Kuivaus..... | 6 |
| 4.3 | Kompostointi..... | 6 |
| 4.3.1 | Kompostoitumisen edellytykset | 6 |
| 4.3.2 | Kypsyminen kompostoinnin aikana | 7 |
| 5 | MÄDÄTYSJÄÄNNÖKSEN LAATU JA KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET | 8 |
| 5.1 | Lainsäädäntö..... | 8 |
| 5.2 | Mädätysjäännöksen hyödyntäminen | 9 |
| 6 | KÄYTÄNNÖN TOTEUTUS..... | 10 |
| 6.1 | Työn tarkoitus | 10 |
| 6.2 | Mädätysjäännöskasat..... | 10 |
| 6.3 | Näytteiden otto | 11 |
| 6.4 | Analysointi | 13 |
| 6.4.1 | Kiinteä näyte..... | 13 |
| 6.4.2 | Uutettu näyte | 13 |
| 6.5 | Hiilidioksidintuotto-kokeet ja esivalmistelut | 13 |
| 6.5.1 | Oxitop®-menetelmä | 14 |
| 6.5.2 | Absorbointi- ja titrausmenetelmä | 17 |
| 6.6 | TS- ja VS-pitoisuudet..... | 18 |
| 6.7 | Alkaliteetti ja VFA | 18 |
| 6.8 | Liukoinen COD | 19 |
| 6.9 | pH..... | 19 |
| 6.10 | Kokonaistyyppi, liukoinen kokonaistyyppi ja ammoniumtyppi | 20 |
| 6.11 | Kokonaisfosfori ja liukoinen kokonaisfosfori..... | 20 |
| 7 | TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU | 20 |
| 7.1 | Hiilidioksidintuottotulokset..... | 20 |
| 7.2 | TS- ja VS-pitoisuudet..... | 22 |
| 7.3 | Alkaliteetti ja VFA | 23 |
| 7.4 | Liukoinen COD | 25 |
| 7.5 | Oxitop®-tulosten vertaaminen VFA- ja COD-tuloksiin..... | 25 |
| 7.6 | Lämpötila | 26 |
| 7.7 | pH..... | 27 |
| 7.8 | Kokonaistyyppi, liukoinen kokonaistyyppi ja ammoniumtyppi | 28 |

| | |
|--|----|
| 7.9 Kokonaisfosfori ja liukoinen kokonaisfosfori..... | 30 |
| 7.10 Analysointien virhetarkastelua | 31 |
| 7.11 Analyysitulosten vertailu muuhun kirjallisuuteen..... | 31 |
| 8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA | 33 |
| LÄHTEET | 35 |

| | |
|---------|---|
| Liite 1 | NÄYTTEET |
| Liite 2 | ESIMERKKI OXITOP®-MENETELMÄN PAINEENMUUTOSKÄYRÄSTÄ |
| Liite 3 | HIILIDIOKSIDINTUOTTOKOKEET |
| Liite 4 | TS JA VS |
| Liite 5 | pH, LÄMPÖTILA, LIUKOINEN COD, VFA JA ALKALITEETTI |
| Liite 6 | TYPPI JA FOSFORI |

1 JOHDANTO

Orgaanisen jätteen tulevan kaatopaikkakiellon ja fosforivarojen ehtymisen myötä on tullut tarve uusille biohajoavien jätteiden ja lietteiden käsittelyn kokonaisratkaisuille. Parhaillaan monet tahot ovatkin toteuttamassa ja rahoittamassa näiden kehitystä edistäviä hankkeita.

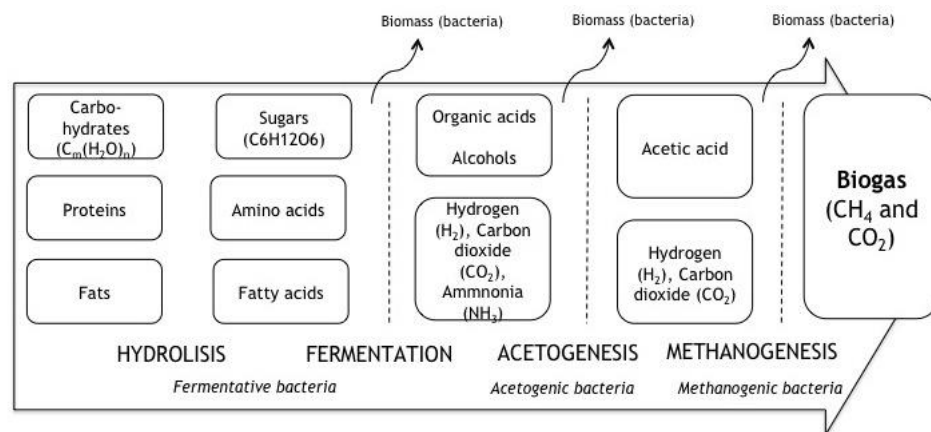
Tämä opinnäytetyö on osa Bioliike-hanketta, jonka tarkoituksena on tehostaa biojätteiden- ja lietteiden käsittelyä ja edistää ravinteiden kierrätystä sekä lopputuotteiden hyödyntämistä. Bioliike toteutetaan yhteistyössä FUAS-korkeakoulujen eli Hämeen ammattikorkeakoulun (HAMK), Lahden ammattikorkeakoulun (LAMK) sekä Laurea-ammattikorkeakoulun ja alueella toimivien vesi- ja jätehuollon toimijoiden sekä biopolttoaineiden tuottajien kanssa. Hankkeen rahoittajana toimii Etelä-Suomen EAKR-ohjelma, jota koordinoi Etelä-Suomen maakuntien yhteinen EU-yksikkö.

Bioliike-hankkeessa ja muissa vastaavissa kansallisissa hankkeissa tavoitteena on saada ravinteet kiertoon sen sijaan, että niitä vuotaa merkittävät määrät ympäristöön ja edelleen Saaristomereen. Hankkeissa perehdytään muun muassa biokaasulaitosten kehittämiseen ja siihen, miten biokaasulaitoksissa syntyvää mädätysjäännöstä pystytään hyödyntämään turvallisesti lannoitteena ja maanparannusaineena.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, miten mädätysjäännös muuttuu ja kypsy kasalla varastoitaessa ja onko kääntämisellä tai seosaineella vaikutusta kypsytyden kehittymiseen. Tarkoituksena oli myös selvittää, soveltuuko Oxitop®-menetelmä mädätysjäännöksen hiilidioksidituoton mittaamiseen. Hiilidioksidituoton muutoksia verrattiin myös COD-arvon ja VFA-pitoisuuksien muutoksiin kasavarastoinnin aikana. Myös pH:n, fosforin ja typen muutosta seurattiin sekä lämpötilanmuutoksia.

2 ANAEROBINEN HAJOITUS

Biokaasutus eli mädätys on nelivaiheinen anaerobinen prosessi, jossa hajotettava aine suljetaan hapettomaan reaktoriin. Hajotettava aine eli syöte sisältää muun muassa hiilihydraatteja, proteiineja ja lipidejä. Kuvassa 1 on esitetty anaerobinen hajoaminen vaiheittain. Anaerobisen hajoamisen ensimmäinen vaihe on hydrolyysi, jossa syötteen orgaaninen aine pilkkoutuu sokereiksi, pitkäkestoisiksi rasvahapoiksi ja aminohapoiksi. Aminohapoista irtoava ammoniakki on pääosin ammoniumionimuodossa mädätysjäännöksessä. Seuraavassa vaiheessa asidogeneesissä muodostuu propionaattia ja butyraattia, jotka kolmannessa asetogeneesivaiheessa hajoavat edelleen etikkahapoksi ja vedyksi. Viimeisessä eli metanogeneesivaiheessa metaania tuottavat bakteerit muodostavat etikkahaposta ja vedystä metaania.



Kuva 1. Anaerobinen hajoaminen (SSWM Sustainable sanitation and water management n.d.)

Biokaasuprosessin lopputuotteina saadaan ravinnerikasta mädätysjäännöstä ja biokaasua, josta 50–70 % on metaania ja hiilidioksidia on 30–50 %.

2.1 Prosessivaihtoehdot

Biokaasun tuotantoprosessit voidaan jakaa joko reaktorin lämpötilan mukaan termofiilisiin ($T \sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$), mesofiilisiin ($T \sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) tai psykoofiilisiin ($0\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$) prosesseihin tai toiminnallisten ominaisuuksien mukaan jatkuva-toimisiin ja panostoimisiin tai yksi- ja kaksivaiheisiin prosesseihin. Jako voidaan myös tehdä syötön koostumuksen mukaan märkämädätykseen ja kuivämädätykseen.

Märkämädätyksessä syötön kuiva-ainepitoisuus on alle 15 % ja syöte on pumpattavissa prosessiin. Märkämädätys on yksinkertainen ja suhteellisen varma menetelmä tuottaa biokaasua ja siksi se onkin suosituin mädätysmenetelmä. Märkämädätys sopii hyvin massoille, joissa on pieni kuiva-aineprosentti, kuten lietelannalle ja jätevesille. Mädätysjäännöksen kuiva-ainepitoisuus märkämädätyksen jälkeen on alle 8 %.

verkkopalvelu 2012). Jätevedenpuhdistamoiden yhteydessä toimivat liete-mädättämöt mädättävät jätevedenpuhdistusprosessissa syntyvää lietettä ja teollisuuden jätevesilietteitä (Latvala 2009, 11).

Maatiloilla tuotetaan biokaasua lannan lisäksi myös muusta orgaanisesta jätteestä esimerkiksi kasvibiomassoista (Huttunen & Kuittinen 2012, 25). Sopivia kasvibiomassoja ovat muun muassa lehdet, kuoret, naatit ja kokonaiset energiakasvit. Puu ei sovellu biokaasutukseen, sillä sen sisältämä ligniini hajoaa liian hitaasti. Paperia voidaan kuitenkin mädättää muun orgaanisen jätteen seassa, jos siitä on poistettu ligniini. (Bioste Oy, n.d.)

Vuonna 2012 Suomessa toimi 10 yhteiskäsittelylaitosta, jotka mädättävät erilaisia biojätteitä joko puhdistamolietteiden tai lannan kanssa (Huttunen & Kuittinen 2012, 31).

3 MÄDÄTYSJÄÄNNÖS

Biokaasuprosessissa syntyvä mädätysjäännös on massaltaan ja ravinnekoostumukseltaan lähellä syötemateriaalin koostumusta, mutta se on syötettä hygieenisempää, hajuttomampaa ja kosteampaa ja sen ravinteet ovat nopeammin liukenevassa ja haihtuvassa muodossa (Bioenergian verkkopalvelu 2012). Syötteen orgaanista ainesta eli hiiltä on muuttunut hiilidioksidiksi ja metaaniksi, eli orgaanista kuiva-ainetta poistuu kaasuna. Typpi liukoistuu osittain ammoniumtypeksi, jolloin se on paremmin kasvien käytettävissä (Marttinen ym. 2013, 12.) Mädätysjäännöksen pH on neutraalin tuntumassa (Bioenergian verkkopalvelu 2012).

Taulukossa 1 (s. 5) on esitetty viiden erilaisen mädätysjäännöksen koostumus. VamBion biokaasuprosessissa (kts. kuva 2 s. 3) raaka-aine hygienisoidaan 70 °C:n lämpötilassa 60 minuutin ajan ennen kuin se menee mädätykseen. Mädätys on mesofiilinen prosessi ja raaka-aineen viipymä prosessissa on vähintään 21 päivää. (VamBio n.d.)

Envor Biotech Oy:n peltoravinne on homogenisoitu, käsitelty biokaasuprosessissa, hygienisoitu ja kuivattu linkoamalla (Envor Biotech Oy n.d.).

Biovakka Oy:n Humusvoimista pelkkää yhdyskuntalietettä raaka-ainekseen käyttävää mädätysjäännöstä valmistetaan Turun biokaasulaitoksessa termofiilisessä prosessissa. Mädätysjäännös, jossa raaka-aineina käytetään elintarviketeollisuuden sivutuotteita ja lantaa, valmistetaan Vehmaan biokaasulaitoksessa mesofiilisessä prosessissa. (Biovakka 2014.)

Lakeuden etapin RANU-kuivarakeen raaka-aine on ennen termistä kuivaamista mädätetty mesofiilisessä mädätysprosessissa, jossa viipymä on vähintään 25 päivää. Mädätysjäännös hygienisoituu termisessä kuivausprosessissa yli 100 °C:ssa. (Tontti, Kangas & Högnäsbacka 2010, 10.)

Taulukko 1. Mädätysjäännöksen koostumus (VamBio n.d.; Envor Biotech Oy n.d.; Biovakka Oy 2014; Lakeuden etappi Oy 2014)

| VALMISTAJA | RAAKA-AINEET | TYYPINIMI | KAUPPANIMI | KUIVA-AINE % | ORGANISEN AINEEN PITOISUUS % ka:sta | KOK N / LIUK N mg/g ka | KOK P / LIUK P mg/g ka | KALIUM mg/g ka |
|------------------|--|----------------|-----------------------|--------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------|
| Vambio Oy | Teollisuuden biohajoavat sivutuotteet, puhdistamoliete ja lanta | Mädätysjäännös | VamBion Perus | 5 | 53,1 | 92/47 | 18/1,2 | 9,2 |
| Envor Biotech Oy | Elintarviketeollisuuden sivutuotteet, puhdistamoliete ja biojäte | Mädätysjäännös | Peltoravinne | 28 | 55 | 32,1 / 2,9 | 24 / 0,027 | 3,0 |
| Biovakka Oy | Yhdyskuntaliete | Mädätysjäännös | Biovakka Humusvoima | 29,5 | 50,9 | 38,3/4,66 | 28/0,5 | 0,9 |
| Biovakka Oy | Elintarviketeollisuuden sivutuotteet, lanta | Mädätysjäännös | Biovakka Humusvoima | 28,5 | 35,5 | 40/18 | 18/0,5 | 2,8 |
| Lakeuden Etappi | Ruokajäte, puhdistamoliete | Kuivarae | RANU-maanparannus-rae | 90 | 50 | 33/6,0 | 30/1,0 | 2,5 |

4 MÄDÄTYSJÄÄNNÖKSEN KÄSITTELY

Biokaasutuksen jälkeinen mädätysjäännös on joko suoraan hyödynnettävissä tai se voidaan vielä fraktioida tai kuivata mekaanisesti, jolloin saadaan kuivajaetta ja rejektivettä. Sekä kuivajae että rejektivesi voidaan vielä jatkojalostaa. Rejektivettä voidaan jatkojalostaa esimerkiksi haihduttamalla, kemiallisella saostuksella tai typen strippaamisella. Näillä kaikilla menetelmillä saadaan ravinteet pienempään tilavuuteen. Rejektivesi voidaan hyödyntää typpilannoitteena. (Marttinen ym. 2013, 12–13.)

Kuivajae voidaan kompostoida, kuten suomalaiset lietemädättämöt tekevät lopputuotteen hygienisoitumiseksi. Hygienisoitu mädätysjäännös voidaan hyödyntää sellaisenaan tai kuivattuna orgaanisena maanparannusaineena.

4.1 Fraktiointi

Fraktiointi eli separointi on tyypillistä maatilalaitosten lietalannalle. Se voidaan suorittaa, joko mekaanisesti tai kemiallisesti, jolloin lietteeseen lisätään tyypillisesti rautakemikaalia ja polymeerejä, jotka auttavat ravinteita sitoutumaan kuiva-aineeseen ja erottavat nestejaetta kiintoaineesta. Kemiallisen separoinnin jälkeen mädätysjäännös joudutaan vielä mekaanisesti puristamaan, jotta saadaan kuivajae erotettua nestejakeesta. Separointi teh-

dään, koska kiintoaineen ja nestejakeen ravinnepitoisuudet ovat hyvin erilaiset ja näin ne voidaan kohdentaa eri peltujen lannoituskäyttöön. (Savo-Karjalan Vesiensuojeluyhdistys n.d.)

Biokaasureaktorista, märkäprosessista ulostulevalle mädätysjäännökselle tehdään biokaasulaitoksilla separointia vastaavasti kuin edellä kuvattu lietelannalle. Nestejakeeseen jäävät typpi ja kalium. Kiintoaine on taas hyvin fosforipitoista. Koska ravinnepitoisuudet ovat jakeissa hyvin erilaiset, ne voidaan suoraan kohdentaa pelloille, missä mitään ravintoainetta tarvitaan. Kiintoainesfraktio pystytään myös tuotteistamaan edelleen kompostimalla tai rakeistamalla. (Latvala 2009, 51.)

4.2 Kuivaus

Termisiin eli lämmön avulla suoritettaviin kuivauksiin kuuluu rakeistus, konvektio- ja kontaktikuivaus. Termisesti kuivattu liete voidaan käyttää suoraan maanparannusaineena tai polttaa.

Erilaisia mekaanisia kuivaustapoja ovat linko-, suotonauha- ja ruuvipuristuskuivaus. Kuivattu jae voidaan vielä esimerkiksi kompostoida tai kuivata termisesti. (Latvala 2009, 51–53.)

4.3 Kompostointi

Kompostointi on happea vaativa biologinen hapetusprosessi, jossa aerobiset pieneliöt lahottavat monimutkaiset eloperäiset aineet yksinkertaisiksi epäorgaanisiksi aineiksi, kuten hiilidioksidiksi, vedeksi, ammoniakiksi, fosfaateiksi ja sulfaateiksi. (Alm ym. 1993, 19, 22.)

4.3.1 Kompostoitumisen edellytykset

Hyvän kompostoitumisen edellytyksenä on lisätä massaan seosainetta, kuten esimerkiksi haketta tai kutterilastua. Seosaineen lisäksi massaa tulisi ilmastaa tai kääntää. Kääntämisen hyviä puolia ovat partikkelikoon pieneminen ja massan homogenisoituminen ja kuohkeutuminen. Kun kääntämisen jälkeen massan lämpötila ei enää nouse niin sanotussa kuumassa vaiheessa, alkaa massan humustuminen. (Latvala 2009, 54.)

Kompostoinnin lämmönmuodostus on suoraan riippuvainen mikrobiologisesti aktiviteetista, mihin taas vaikuttavat oleellisesti kompostin vesipitoisuus, riittävä hapensaanti, massan koostumus, massan pH sekä muut abiootiset eli epäelolliset tekijät. Hiili/typpi-suhteella tarkoitetaan saatavilla olevien hiili- ja energiayhdisteiden sekä typpiyhdisteiden suhdetta. Hiili/typpisuhde on tasapainossa lukemilla 25–30, jolloin hajoaminen on nopeinta ja typpikato pienin. Liian alhainen hiili/typpi-suhde johtaa ylimääräisen ammoniakkin haihtumiseen. Kun taas liian korkea hiili/typpi-suhde hidastaa

kompostointiprosessia, sillä mikrobit tarvitsevat tyypeä voidakseen rakentaa uutta solukkoa uusille mikrobeille.

Mikrobien orgaanisen aineen hajoaminen voi tapahtua pH-alueella 3–11, mutta useimmat mikrobit toimivat parhaiten lähellä neutraalia pH-aluetta, ja sienillä parhain pH on alle 6. Kompostoinnin alussa pH yleensä laskee nousemaan sitten nopeasti yli 8, jonka jälkeen pH laskee vakaammalle tasolle lähelle neutraalia. Kompostoinnin alussa liian korkea pH-arvo (yli 8) voi johtaa ammoniakkin haihtumiseen, mitä voidaan ehkäistä kohottamalla Hiili/typpe-tasapainoa. Myös pH-arvoa nostattavia aineita kuten kalkkia tulisi välttää, jos pH on muutenkin korkea. (Alm ym. 1993, 40, 43–44.)

Kompostoinnin alussa ilmastaminen on tärkeää, jotta mätänemistä ei pääse tapahtumaan. Mahdollisen käymisen seurauksena kompostiin voi kehittyä pienimokelyyisiä orgaanisia happoja, kuten etikkahappoa ja myös pieniä määriä voi- tai propionihappoa. Liika ilmastaminen johtaa taas helposti massan kuivumiseen. (Alm ym. 1993, 46.)

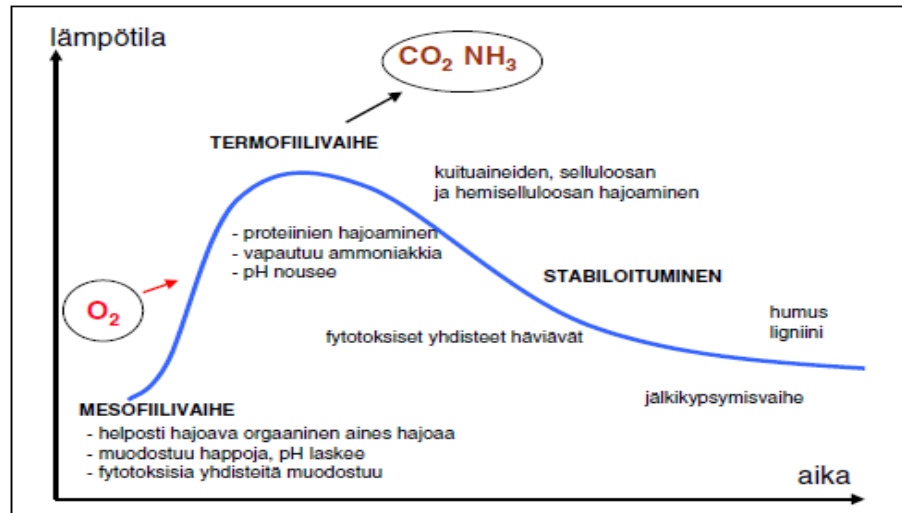
Kuivatun mädätysjäätännöksen orgaaninen aine on suurimmaksi osaksi hajonnut biokaasuprosessissa, mutta sen happea vaativien mikrobien annetaan vielä edelleen hajota ja humustua kompostoinnissa. Kompostoinnin lopputuotteena syntyvä lopputuote eli komposti ei sisällä kasvin kasvua estäviä yhdisteitä, rikkakasvin siemeniä eikä taudinaiheuttajia. (Latvala 2009, 54.)

4.3.2 Kypsyminen kompostoinnin aikana

Kompostoinnin lämpötila on yksi parametri sen kypsyä mitatessa. Kompostin lämpötila nousee alussa hyvin nopeasti, kun mikrobit käyttävät energiakseen helposti hajoavan orgaanisen aineksen ja sen seurauksena lämpöenergiaa vapautuu hiilidioksidina. Kun mikrobien aktiivisuus vähenee ravinteiden saatavuuden vähentyessä, alkaa kompostin jäähtyminen. Kuvassa 3 (s. 8) on esitetty kompostin kypsyminen ajan muuttuessa.

Lämpöhuipun aikana myös osa tyypestä voi haihtua ilmaan ammoniakkinä. Kun orgaaninen aine kompostissa vähenee, myös lämpötila laskee ja hiilidioksidintuotto vähenee. Kypsässä kompostissa hiilidioksidintuotto on alle 2 mg CO₂-C/gVS vrk ja lämpötila on laskenut 20–40 °C:een. (Itävaara ym. 2006, 7–8, 11.)

Kun kompostoidaan mädätysjäätännöstä, on huomioitava, että hajoava orgaaninen aine on jo kulutettu biokaasuprosessissa. Lämpötila ei enää nouse vastaavasti kuin, jos biojätettä kompostoitaisiin suoraan ilman biokaasutusta.



Kuva 3. Kompostin kypsyminen ajan muuttuessa (Itävaara ym. 2006)

Kompostoinnissa sen kypsymisen etenemistä voidaan mitata myös pH:n muutoksilla. Alkuvaiheessa kompostin pH voi laskea hieman, kun helposti hajoava orgaaninen aines hapettuu. Nitrifikaatiobakteerit hapettavat ammoniumtypen nitraateiksi, jolloin kompostin pH nousee välille pH 7–8. Kypsen kompostin pH on lähellä neutraalia. (Itävaara ym. 2006, 7–8, 11.)

5 MÄDÄTYSJÄÄNNÖKSEN LAATU JA KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Raaka-aineen koostumus, prosessi ja mädätysjäännöksen käsittely vaikuttavat siihen, miten lopputuote voidaan käyttää hyödyksi. Kun tuotetta toimitetaan laitoksen ulkopuolelle, tarvitsee se lannoitevalmisteista annetun Maa- ja metsätalousministeriön asetuksen 12/07 mukaisen tyyppinimen. (Jyväskylän Innovation Oy 2012, 9.)

5.1 Lainsäädäntö

Biokaasulaitosten lannoitteeksi meneviä mädätysjäännöstuotteita koskee lannoitevalmistelaki 539/2006, joka säätelee lannoitevalmisteiden valmistusta, markkinointia, tuontia ja vientiä. Tämän lisäksi laki edellyttää toimitusjoilta omavalvontaa sekä laitoshyväksyntää orgaanisia lannoitevalmisteita valmistavilta laitoksilta.

Lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja valvonnasta on säädetty maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 11/12.

Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 24/11 säädetään muun muassa lannoitevalmisteiden tyyppinimiryhmistä ja ryhmäkohtaisista vaatimuksista, lannoitevalmisteiden raaka-aineista ja laatu-, merkintä-, pakkaus-, käyttö-, varastointi- ja kuljetusvaatimuksista. Asetusta on muutettu maa- ja metsätalousministeriön asetuksilla 12/12 ja 7/13. Lannoitevalmisteiden tyyppinimiluetteloa ylläpitää elintarviketurvallisuusvirasto Evira. (Evira 2014.)

Lannoitteita valmistavien laitosten tulee täyttää sivutuoteasetuksessa 1069/2009 määrätyt prosessivaatimukset, mikäli laitoksella käytetään eläinperäisiä syötteitä. Sivutuoteasetuksessa 1069/2009 biohajoavat sivutuotteet jaetaan kolmeen eri luokkaan:

Luokkaan 1 kuuluvat raaka-aineet, joissa on TSE-taudin riski, tuntematon riski tai ne sisältävät kiellettyjen aineiden tai ympäristömyrkkyjen jäämiä ja näitä ei saa käyttää biokaasutuksen raaka-aineina.

Luokkaan 2 kuuluvat raaka-aineet, joissa on muiden eläintautien kuin TSE-taudin riski tai riski eläinlääkejäämistä esimerkiksi lanta. Tämän luokan sivutuotteet tulee steriloida vähintään 133 °C:n lämpötilassa 20 minuutin ajan 3 barin paineessa, jotta niitä voidaan käyttää biokaasutuksessa raaka-aineena.

Luokkaan 3 kuuluvat ruokajäte ja elintarviketeollisuuden sivutuotteet, jotka on saatu ihmisravinnoksi soveltuvista eläimistä, mutta niitä ei käytetä elintarvikkeena tai raaka-aineena. Luokkaan 3 kuuluville tuotteille riittää hygienisointi 70 °C:ssa 60 minuutin ajan. Ruokajätettä ei tarvitse hygienisoida, jos se on käsitelty termofiilisessä biokaasuprosessissa.

Biokaasuprosessissa saatavat lopputuotteet ovat tyyppinimiltään mädätysjäännös, rejektivesi ja kuivarae (Martinen ym. 2006, 11). Lannoitevalmisteen tyyppinimellä kuvataan lannoitteen ominaisuuksia, käyttötarkoitusta tai valmistusmenetelmää ja tyyppinimen yhteydessä on kuvaus muun muassa ravinnepitoisuuksista. (Evira 2014.)

5.2 Mädätysjäännöksen hyödyntäminen

Yleensä mädätysjäännös yritetään hyödyntää lannoitteena, jotta sen sisältämät ravinteet saadaan parhaiten hyödynnettyä. Lannoitevalmisteenä käytettävän lopputuotteen on myös oltava hygieenisyydeltään ja muilta ominaisuuksiltaan lannoitevalmistekäyttöön soveltuvaa ja sillä on oltava lain edellyttämä tyyppinimi. Lannoitevalmistekäyttö sisältää myös viherrakentamiseen, maisemointiin sekä maa- ja puutarhatalouden lannoittamiseen käytettävän materiaalin. (Latvala 2009, 49–50.)

Lannasta saatu mädätysjäännös voidaan levittää sellaisenaan pellolle. Jätevedenpuhdistamolla syntyvä mädätysjäännös tyypillisesti kuivataan mekaa-

nisesti ja kompostoidaan tai vanhennetaan, minkä jälkeen se pystytään hyödyntämään maataloudessa kompostina tai seostamisen jälkeen viherrakentamisessa kasvualustana. (Latvala 2009, 49–50.)

Kuivattu ja mahdollisesti myös kompostoitu mädätysjäännös voidaan käyttää kaatopaikalla päivittäispeittomateriaalina tai pintakerroksen verhoiluun. Viimeisenä vaihtoehtona mädätysjäännös voidaan sijoittaa kaatopaikalle tai polttaa. (Latvala 2009, 49–50.)

Uusia tapoja hyödyntää mädätysjäännös tai siitä johdetut jakeet olisi muun muassa biojalostamon raaka-aineena tai metsäteollisuuden biologisten jätevedenpuhdistamoiden ravinnelisinä. (Latvala 2009, 49–50.)

6 KÄYTÄNNÖN TOTEUTUS

Työn käytännön osuus toteutettiin vuonna 2013 maalīs–lokakuussa. Biokaasulaitos- ja jätteenkäsittelyalueille kasatuista mädätysjäännöksistä haettiin näytteitä noin kolmen kuukauden ajanjaksolla. Ensimmäinen näyte haettiin 13.6.2013 ja viimeinen näyte 19.9.2013.

6.1 Työn tarkoitus

Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, miten mädätysjäännös muuttuu ja kypsyy kasalla varastoitaessa ja onko kääntämisellä tai seosaineella vaikutusta kypsyyn kehittymiseen. Tarkoituksena oli myös selvittää, soveltuuko Oxitop®-menetelmä mädätysjäännöksen hiilidioksidintuoton mittaamiseen. Hiilidioksidintuoton muutoksia verrattiin myös COD-arvon ja VFA-pitoisuuksien muutoksiin kasavarastoinnin aikana. Myös pH:n, fosforin ja typen muutosta seurattiin sekä lämpötilanmuutoksia osasta näytteistä.

6.2 Mädätysjäännöskasat

Näytteitä haettiin kahdelta eri biokaasulaitokselta. Yhteensä mädätysjäännöskasoja oli viisi kappaletta.

Kahden mädätysjäännöskasan tutkiminen aloitettiin heti niiden mädättämisen ja kasaamisen jälkeen. Nämä kasat olivat samaa mädätysjäännöserää samalta biokaasulaitokselta, jossa raaka-aineina käytetään biojätettä, puhdistamolietettä ja elintarviketeollisuuden sivutuotteita. Näistä toista kasaa käänneltiin kahden viikon välein ja toista ei käännelty kertaakaan.

Kolme muuta mädätysjäännöskasaa olivat jo olleet vajaan kuukauden ajan kasoina kentällä. Yksi näistä kolmesta kasasta oli pelkkää mädätysjäännöstä, toiseen oli sekoitettu tuoretta puutarhajätettä ja kolmanteen oli sekoitettu kompostoitua puutarhajätettä. Nämä näytteet olivat samaa mädätysjäännöserää laitokselta, jossa käsitellään biojätettä. Vaikka näiden kasojen

perustamispäivillä oli muutama päivä eroa, niin näytteidenoton nollahetkeksi valittiin kuitenkin sama päivämäärä ensimmäisen kasan perustamispäivän mukaan.

Mädätysjäännöskasat koodattiin eri kirjaimin ja kirjainyhdistein ja samoja koodeja käytettiin myös kasojen näytteille. Näytteet koodattiin seuraavasti:

Tuore mädätysjäännöskasa, jota ei käännelty = E

Tuore mädätysjäännöskasa, jota käänneltiin 2 viikon välein = K

Noin kuukauden ikäinen mädätysjäännöskasa, johon oli sekoitettu tuoretta puutarhajätettä = PM

Noin kuukauden ikäinen mädätysjäännöskasa = M

Noin kuukauden ikäinen mädätysjäännöskasa, johon oli sekoitettu kompostoitua puutarhajätettä = KM

6.3 Näytteiden otto

Tuoreet mädätysjäännöskasat olivat noin 2,5 m korkeita ja halkaisijaltaan noin 5 m leveitä kasoja. Kuvassa 4 on esitetty kasa K.



Kuva 4. Kasa K

Tuoreista kasoista mitattiin lämpötilaa 1,7 m:n korkeudelta ja noin 50 cm:n syvyydeltä aina näytteitä haettaessa. Kuvassa 5 (s. 12) on kasa E, jossa näkyy lämpötilan mittaus lämpömittarilla. Näytettä otettiin puhtaalla lapiolla kuudesta eri kohdasta ja otokset kerättiin yhteen ämpäriin kokoomanäytteeksi. Näyte otettiin siten, että näytekohdasta otettiin ensin pari lapiollista päältä pois ja sitten näytettä lapiollinen. Kokoomanäyte sekoitettiin tasalaatuiseksi puhtaalla kauhalla vielä ennen määritysten aloittamista. Tuoreista mädätysjäännöskasoista otettiin näytteet yhteensä kuusi kertaa ja ensimmäiset neljä kertaa noin kahden viikon välein ja viimeiset kaksi kertaa noin kuukauden välein. Näytteidenhakupäivät ja näytteiden kasaamispäivät ja kääntämispäivät on esitetty liitteessä 1.



Kuva 5. Kasa E:n lämpötilan mittaus

Kuukauden kasalla olleista mädätysjäännöskasoista otettiin myös kokoomanäytteet samoin kuin tuoreista kasoista. Kuvassa 6 on esitetty mädätysjäännösnäyte M ämpärissä. Nämä kasat olivat noin 2 m korkeat ja halkaisijaltaan 2 m leveät. Näistä näytekasoista otettiin yhteensä viisi näytekertaa, joista ensimmäiset kolme kertaa otettiin noin kahden viikon välein ja loput kaksi noin kuukauden välein. Näytteidenottopäivät olivat aina samat kaikilla näytteillä, mutta kuukauden kentällä olleista näytteistä aloitettiin näytteidenotto samana päivänä kuin tuoreista haettiin toiset näytteet.



Kuva 6. Mädätysjäännösnäyte M

6.4 Analysointi

Näytteistä ei analysoitu kaikkia määrittämiä joka kerta. Ainoastaan hiilidioksidintuottotestit, VFA-pitoisuus sekä COD tehtiin joka kerta, sillä työn yksi tarkoitus oli tarkastella näiden suhteita. Myös pH ja alkaliteetti-arvo määritettiin joka kerta, sillä nämä määrittäykset saatiin samalla kerralla VFAtulosten kanssa. Muut analysoinnit tehtiin sen perusteella, mikä tuntui tarpeelliselta. Tuoreiden näytteiden ensimmäiset analysoinnit ovat samasta näyte-erästä, koska näyte otettiin kasojen perustamispäivänä eikä eroja kasojen välillä vielä voinut olla.

6.4.1 Kiinteä näyte

Kiinteästä mädätysjäännösnäytteestä määritettiin joka kerta hiilidioksidintuotto Oxitop®-menetelmällä sekä erilaisilla titrausmenetelmillä. Kiinteästä näytteestä määritettiin myös TS- ja VS-pitoisuudet, kokonaisfosfori ja -typpi.

6.4.2 Uutettu näyte

Viidellä ensimmäisellä näytteiden analysointikerralla näytteet uutettiin 1/10 ionivaihdettuun veteen. Viimeisellä kerralla näytteet uutettiin 1/5:een, sillä analyysitulokset alkoivat olla määrittämissä hyvin pieniä pitoisuuksia. Näytteitä uutettiin ravistelijassa kahden tunnin ajan, jonka jälkeen näytteet sentrifugoitiin 30 minuutin ajan 11 000 rpm. Sentrifugoinnin jälkeen näytteet suodatettiin 40 µm WATMAN-paperin läpi imusuotimella. Uutetuista näytteistä analysoitiin alkaliteetti- ja COD-arvot ja VFA-pitoisuus, liukoinen kokonaisfosfori ja -typpi sekä ammoniumtyppi.

6.5 Hiilidioksidintuotto-kokeet ja esivalmistelut

Hiilidioksidin tuottoa analysoitiin Oxitop®-menetelmällä Oxitop®OC110 -laitteella. Menetelmässä hiilidioksidintuotto määritetään testin aikana tapahtuneen ja mitatun paineenmuutoksen avulla laskennallisesti. Liitteessä 2 on esitetty yhden näytteen paineenmuutuskäyrä testin aikana. Myös Oxitop®-menetelmässä käytettävä vastaanottoliuos titrattiin ja rinnakaismenetelmänä käytettiin yksinkertaistettua hiilidioksidin absorbointi- ja titrausmenetelmää.

Näytteistä PM ja KM jouduttiin poistamaan isoimmat oksanpalat ja näytteitä hienonnettiin hieman tehosekoittimella ennen punnitusta. Kuvassa 7 (s. 14) on näyte PM ennen oksien poistoa ja tehosekoitusta.



Kuva 7. Näyte PM ennen hienonnusta

Kuvassa 8 on näyte KM ennen hienonnusta.



Kuva 8. Näyte KM ennen hienonnusta

6.5.1 Oxitop®-menetelmä

Oxitop®-menetelmä perustuu paineen muutoksen mittaamiseen suljetussa lasiastiassa. Paineenmuutoksen perusteella voidaan laskea mikrobien kuluttama happimäärä ja sitä kautta mikrobien hiilidioksidintuottomäärät. Aluksi suljetussa pullossa mikrobit käyttävät ilmatilan hapen soluhengityksessä ja

aineenvaihdunnan sivutuotteena vapautuu hiilidioksidia, joka sitoutuu koeastian emäkseen. Kaasumäärän pienenemisen seurauksena syntyy alipaine, jonka mittapää rekisteröi. Kun happi on käytetty loppuun, alkaa anaerobiset mikrobit tuottamaan aineenvaihdunnan sivutuotteena kaasua, pääasiassa metaania ja hiilidioksidia. Kaasut aiheuttavat astiaan ylipaineen, jonka mittapää rekisteröi. Jotta voidaan varmistua siitä, että paineenmuutokset ovat seurausta mikrobien biologisesta aktiivisuudesta, on koelämpötilan oltava tasainen ja koeastioiden ehdottoman ilmatiiviitä. (Timonen 2006, 4–5.) Lisäksi tässä hiilidioksidituottokokeessa on varmistuttava, että happimäärä pullossa on riittävä, jotta edellä mainittuja anaerobiolosuhteita ei pääse muodostumaan.

Näytettä punnittiin Oxitop® -lasipulloon noin 20 g ja vastaanottoliuoksena käytettiin 2 M NaOH-liuosta, jota mitattiin 20 ml. Oxitop®-pullo suljettiin tiiviisti kannella ja kannen päälle ruuvattiin paineenmuutokset keräävä mittapää. Suljetut Oxitop-pullot laitettiin +37 °C:een lämpökaappiin kahdeksi vuorokaudeksi, jonka jälkeen paineenmuutos luettiin Oxitop®-laitteen säätimellä ja vastaanottoliuos titrattiin.

Hiilidioksidituottotulokset paineenmuutoksista laskettiin kaavalla:

$$mgCO_2 - C / gVSvrk = \left(\frac{M(O_2) \cdot Vfr \cdot \Delta p}{R \cdot T \cdot mbt \cdot duration} \right) * 12/32$$

M (O₂) = hapen moolimassa 32 000 mg/mol

Vfr = vapaa kaasutilavuus (l)

Δp = paineen muutos (mbar)

R = kaasuvakio (83,14 l mbar/mol K)

T = lämpötila (K)

mbt = näytteen orgaaninen kuivapaino (g VS)

Duration = kokeen kesto (vrk)

12/32 = hiilen moolimassa / (hapen moolimassa *2)

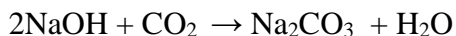
Kuvassa 9 (s.16) on Oxitop®-lasipullo kahden päivän inkuboinnin jälkeen ja lasipullon vasemmalla puolella on laitteen säädin.



Kuva 9. Oxitop®-laitteistoa

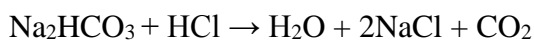
Titrausta varten vastaanottoliuos laitettiin erlenmeyeriin ja liuokseen laitettiin kolme tippaa fenoliftaleiini-indikaattoriliuosta, kunnes liuoksen väri muuttui vaaleanpunaiseksi (pH 9,8). Vastaanottoliuosta titrattiin 2 M HCl-liuoksella, kunnes vaaleanpunainen väri haihtui pois (pH 8,1). Ensimmäinen ekvivalenttipiste tapahtuu pH:ssa 8,35. Tällöin karbonaatti on muuttunut täysin bikarbonaattimuotoon. Seuraavaksi indikaattoriksi laitettiin muutama tippa bromikresolivihreä-indikaattoria, jolloin vastaanottoliuoksen väri muuttui siniseksi. Liuosta titrattiin 2 M HCl-liuoksella kunnes väri muuttui sinisestä keltaiseksi pH:ssa 3,8. Toinen ekvivalenttipiste sijaitsee jossain värimuutoksen välissä. Tarkkaa ekvivalenttipistettä ei tiedetä, sillä hiilidioksidi haihtuu liuoksesta vähitellen. (North Carolina School of Science and Mathematics n.d.)

Hiilidioksidin absorbaatio NaOH:iin kokeen aikana:



Kokeessa muodostuneen Na_2CO_3 :n titraus HCl:llä eli absorboituneen hiilidioksidin vapauttaminen:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$, joka tehtiin kaksivaiheisena titrauksena. Jälkimmäisessä titrauksessa NaHCO_3 reagoi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Titraustulokset laskettiin viimeisen reaktioyhtälön mukaan kaavalla:

$$mg\text{CO}_2 - C / gVSvrk = \left(\frac{(V_{HCl} \cdot C_{HCl} \cdot M_{CO_2})}{mvs \cdot t} \right) \cdot 12/44$$

V_{HCl} = toisen titrauspisteen HCl kulutus (ml)
 C_{HCl} = HCl-liuoksen molaarisuus (mol/l)
 M_{CO_2} = Hiilidioksidin moolimassa (g/mol)
 m_{VS} = näytteen orgaaninen kuivapaino (g VS)
 t = tuntiaika (vrk)
 $44/12$ = CO_2 moolimassa / hiilen moolimassa

Esimerkki sijoitus:

$$mg\text{CO}_2 - C / g\text{VSvrk} = \frac{(1,6 \cdot 2 \cdot 44)}{4 \cdot 2} \cdot 12/44 = 4,8$$

Kuvassa 10 on titrauslaitte, jossa vastaanottoliuos on juuri muuttunut siniseksi bromikresolivihreä-indikaattorin lisäämisen jälkeen.



Kuva 10. Titrauslaitteisto

6.5.2 Absorbointi- ja titrausmenetelmä

Oxitop®-menetelmän rinnalla tehtiin hiilidioksidintuottokoe, jossa hiilidioksidi absorboitiin emäsluokseen. Testissä noin 2 l:n ja 5 l:n suljettuihin astioihin punnittiin dekanterilaseihin 20 g näytettä ja mitattiin 20 ml NaOH-vastaanottoliuosta. Suljetut astiat näkyvät kuvassa 11 (sivu 18).



Kuva 11. Suljetut astiat

Suljetut astiat pidettiin kaksi vuorokautta huoneenlämmössä (+23 °C), jonka jälkeen vastaanottoliuokset titrattiin samoin kuin Oxitop®-menetelmässä käytetyt vastaanottoliuokset.

6.6 TS- ja VS-pitoisuudet

Kuiva-ainepitoisuus (TS) ja orgaanisen aineen pitoisuus (VS) määritettiin standardin SFS 3008:1990 mukaisesti.

6.7 Alkaliteetti ja VFA

Alkaliteettiarvon ja VFA:n eli haihtuvien happojen pitoisuuksien määrittämiseen käytettiin titrausmenetelmää. Alkaliteetti tarkoittaa puskurikykyä eli kykyä vastustaa pH:n muutoksia. Uutettua näytettä pipetoitiin 20–45 ml dekanterilaseihin. Titraus suoritettiin Titralab® TIM814 Titration Managerilla. Liuos titrattiin 0,1 M HCl-liuoksella ensin pH-arvoon 4 ja sen jälkeen pH-arvoon 3,3. Laitteen antamat kulutukset otettiin molemmissa pisteissä ylös. Titrauksen jälkeen näytettä keitettiin kolme minuuttia, jonka jälkeen näyte jäähdytettiin huoneenlämpöön. Näytteen titrausta jatkettiin Titralab® TIM814 Titration Managerilla 0,1 M NaOH-liuoksella. Näytettä titrattiin emäksellä pH-arvoon 4, jonka jälkeen sitä vielä jatkettiin pH-arvoon 7. Molempien pisteiden kulutuksen otettiin ylös.

Alkaliteettiarvo ja haihtuvat hapot laskettiin kaavoilla:

$$A = \left(\frac{c_1}{V} * a\right) * 50$$

A= Alkaliteetti mg/CO₃l

c₁= HCl –konsentraatio

V= näytetilavuus (ml)

a= HCl-kulutus pH-arvoon 4 (l)

$$A_2 = \left(\frac{c_2}{V} * d\right) * 50$$

A₂ = VA-alkaliteetti, mg/CaCO₃/l

c₂=NaOH-konsentraatio

d= NaOH-kulutus välillä pH 4-7 (l)

Haihtuvien happojen määrä mg/l,

jos A₂ < 180 mgCaCO₃/l → A₂= A₂ [mg/l = mg CaCO₃/l]

jos A₂ >180 mgCaCO₃/l → A₂ *1,5 [mg/l = 1,5 * mgCaCO₃/l]

6.8 Liukoinen COD

COD eli kemiallinen hapenkulutus kuvaa kemiallisesti hapettuvan orgaanisen aineen määrää. Määritys tehtiin uutetulla ja hyvin suodatetulle (40 µl) näytteelle, jolloin tuloksena saadaan näytteen liukoisen orgaanisen aineen määrä. Liukoinen COD määritettiin Hach Langen pikamenetelmällä, jossa valmiisiin Hach Langen LCK 514 reagenssiputkiin pipetoitiin 2 ml uutettua näytettä. Reagenssiputkia käännettiin muutama kerta, jotta reagenssiluos ja näyte saatiin sekoittumaan. Putket laitettiin Hach Lange LT 200 -lämpöhauteeseen 148 °C:n lämpötilaan kahdeksi tunniksi, jonka jälkeen näytteet nostettiin jäähtymään huoneenlämpöön. Jäähtyneet reagenssiputket mitattiin analyysilaitteella Hach Lange DR 2800, joka ilmoittaa tulokset 100–2000 mg/O₂l välillä. Jos tulos oli yli ilmoitusrajan, jouduttiin näytettä laimentamaan ja silloin laitteen antama tulos kerrottiin laimennuskertoimella.

6.9 pH

Ennen alkaliteetti-titrausta Titralab® TIM814 Titration Manager (luku 6.7) antoi näytteen alku pH-arvon, joka kirjattiin näytteen pH:ksi.

6.10 Kokonaistyyppi, liukoinen kokonaistyyppi ja ammoniumtyyppi

Kokonaistyyppi, liukoinen kokonaistyyppi ja ammoniumtyyppi määritettiin Fossin Kjeltac™ 2300 -laitteistolla laitteen ohjeiden mukaan.

6.11 Kokonaisfosfori ja liukoinen kokonaisfosfori

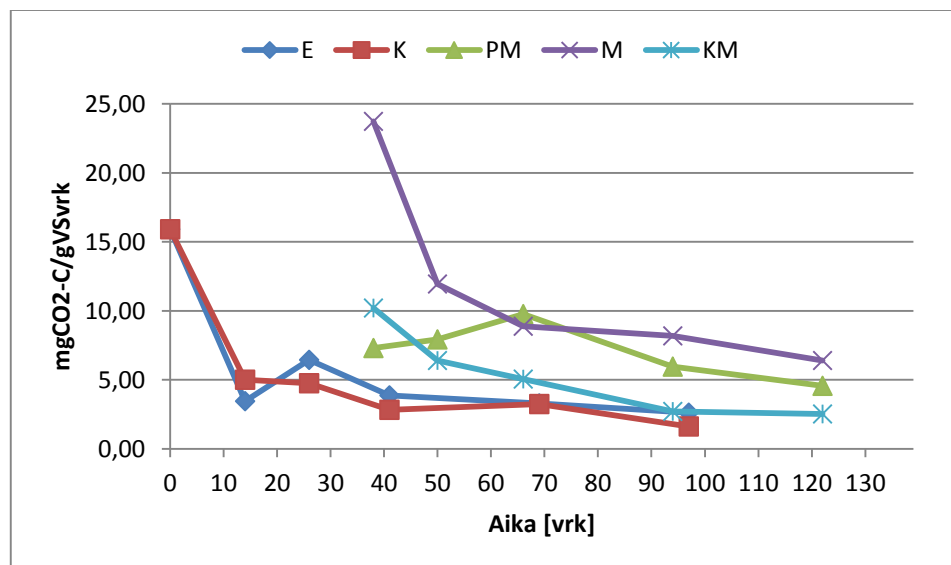
Sekä kokonaisfosfori että liukoinen kokonaisfosfori määritettiin molemmat SFS-EN ISO 6878:2004-standardin ”Water quality” mukaan.

7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Kaikki näytteet analysoitiin rinnakkaismäärityksinä ja tulokset laskettiin niiden keskiarvoina. Kaikki tulokset on esitetty liitteissä 3–6. Taulukoissa tyhjät kohdat tarkoittavat, ettei määrittystä tehty sillä kertaa ja viiva (–) tuloksen kohdalla kertoo, että analyysi ei jostain syystä onnistunut. Tulokset on esitetty tässä pääluvussa pääsääntöisesti kuvioina.

7.1 Hiilidioksidintuottotulokset

Mädätysjäännöskasoista otettujen näytteiden hiilidioksidintuotto kasavarastoinnin aikana on esitetty kuviossa 1. Tuotto on laskettu Oxitop®-menetelmän paineen muutoksilla. Hiilidioksidintuotto laskee kasavarastoinnin aikana, paitsi mädätysjäännöskasassa, jossa on seassa tuoretta puutarhajätettä (PM) tapahtuu alussa nousua.



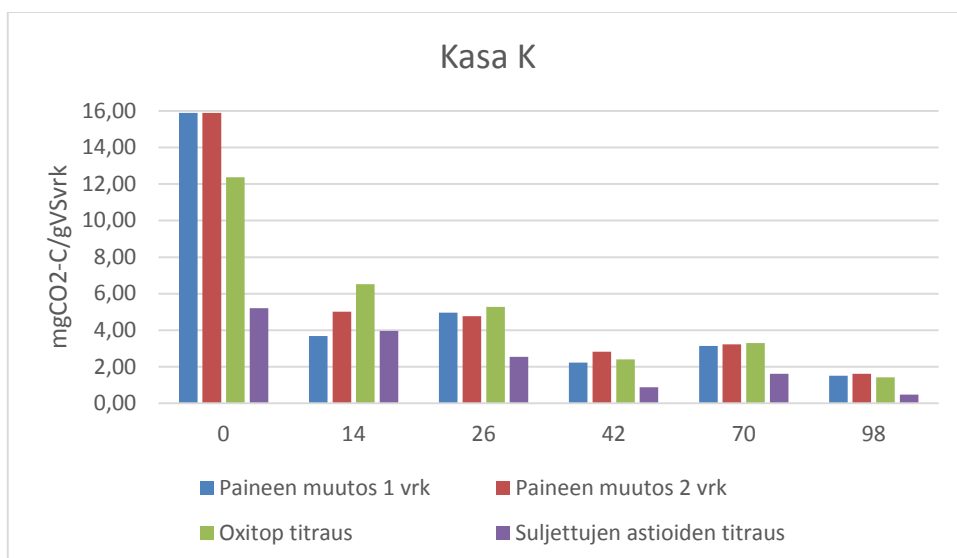
Kuvio 1. Hiilidioksidintuottokokeiden tulokset kasavarastoinnin aikana

Kun hiilidioksidintuotto on alle 2 mg CO₂-C/gVS vrk, on komposti kypsää (kts. luku 4.3.2). Taulukkoon 2 on kerätty viimeisten näytteiden hiilidioksidintuottotulokset. Menetelmästä riippumatta kahden viikon välein käännetty kasan eli kasa K:n hiilidioksidintuotto on alle kypsyysrajan. Myös kasat E ja KM ovat titraustulosten perusteella kypsiä, mutta paineenmuutoksista laskettujen tulosten perusteella eivät vielä täysin kypsiä. Hiilidioksidintuotokokeiden perusteella kääntämisellä ei näyttäisi olevan suurta merkitystä kypsymisen kannalta. Mädätysjäännösnäyte KM, johon on sekoitettu kompostoitua puutarhajätettä, on sen sijaan kypsynyt huomattavasti nopeammin kuin PM ja M, jotka ovat samaa mädätysjäännöserää samalta biokaasulaitokselta. On myös mahdollista, että KM-näytteeseen on tullut mukaan enemmän kompostiosaa kuin mädätysjäännöstä. Liitteessä 3 on esitetty kaikki hiilidioksidintuotokokeista saadut tulokset.

Taulukko 2. Viimeiset hiilidioksidintuottotulokset

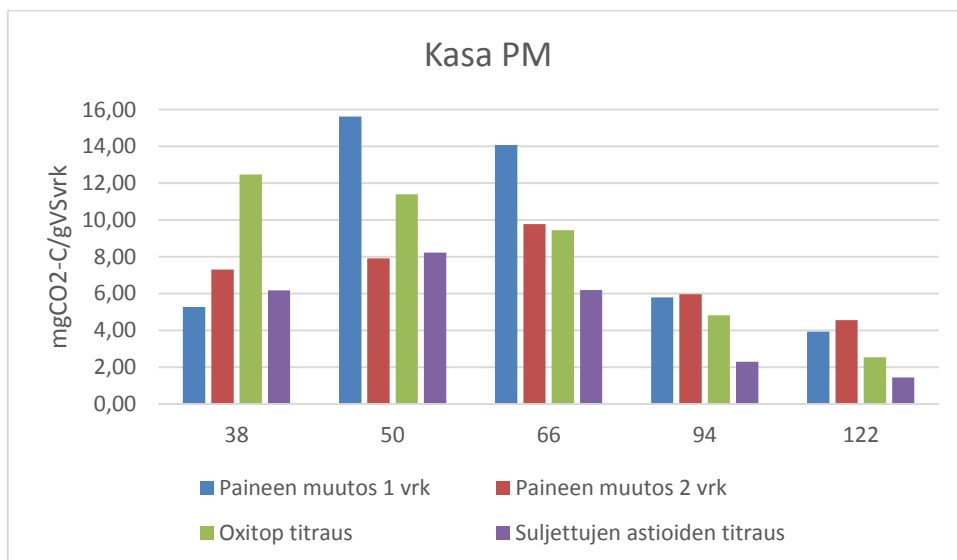
| Näyte | Paineen muutos | | Oxitop titraus | Suljettujen astioiden titraus |
|-------|----------------|-------|----------------|-------------------------------|
| | 1 vrk | 2 vrk | | |
| | mgCO2-C/gVSvrk | | | |
| E | 2,53 | 2,61 | 1,22 | 0,10 |
| K | 1,51 | 1,62 | 1,42 | 0,47 |
| PM | 3,92 | 4,56 | 2,53 | 1,43 |
| M | 6,99 | 6,39 | 9,43 | 6,00 |
| KM | 2,08 | 2,52 | 0,00 | 0,00 |

Eri hiilidioksidintuottomenetelmiä vertailtiin keskenään. Kuviossa 2 (s. 22) on esitetty kasan K hiilidioksidintuotto eri menetelmien kesken. Tuloksista huomaa, että ensimmäisten näytteiden osalta menetelmät eivät ole verrattavissa keskenään. Jälkimmäisissä näytteissä, missä hiilidioksidintuotto on jo vähäisempää, ei niin suuria eroja ole menetelmien kesken. Erot saattavat johtua muun muassa siitä, että koelämpötilassa ja astioiden koossa oli eroja. Ajoittain oli myös ongelmia testiastioiden kaasutiiviydessä.



Kuvio 2. Kasan K hiilidioksidintuotto eri menetelmillä määritettynä

Kasan PM hiilidioksidintuotto eri menetelmien kesken on esitetty kuviossa 3. Näissä tuloksissa eri menetelmien kesken on enemmän eroja kuin näytteessä K (kuvio 2). Erot luultavasti johtuvat siitä, että näytteessä PM oli mädätysjäännöksen seassa puutarhajätettä ja näytettä oli vaikea saada homogeeniseksi.

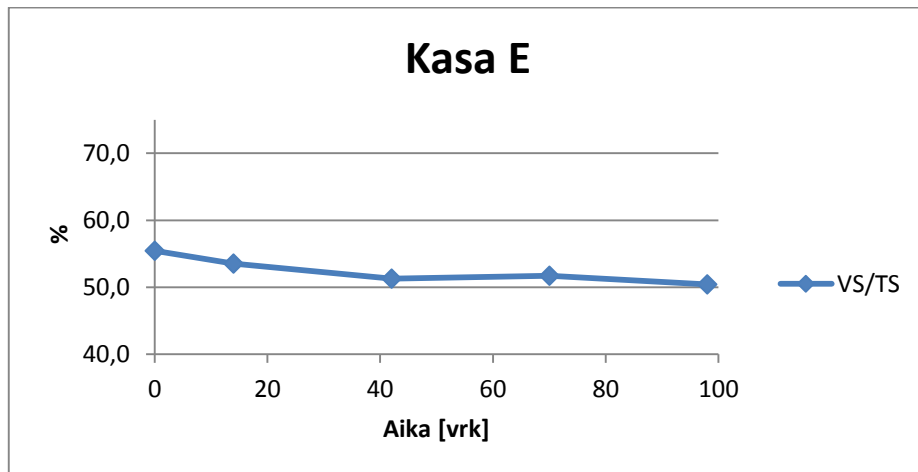


Kuvio 3. Kasan PM hiilidioksidintuotto eri menetelmillä määritettynä

7.2 TS- ja VS-pitoisuudet

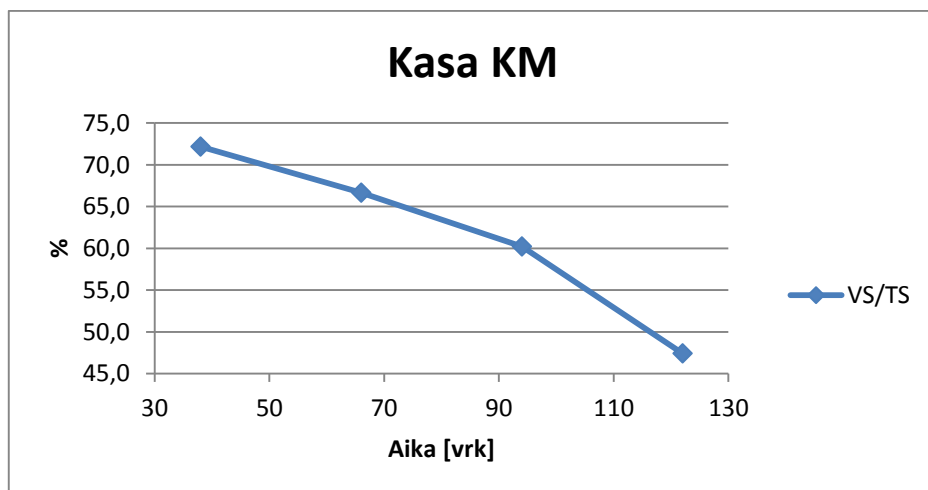
Kaikkien näytteiden kuiva-aineen ja orgaanisen aineen muutokset sekä VS/TS-suhteen muutokset on esitetty liitteestä 4. Kuviossa 4 (s. 23) on esitetty kasan E VS/TS-suhteen muutos eli miten orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta on muuttunut kasavarastoinnissa. Kasaa E ei käännelty

kasavarastoinnin aikana ja muutokset orgaanisen aineen osuudessa kuiva-aineesta laskee hyvin vähän.



Kuvio 4. Kasan E VS/TS -muutokset

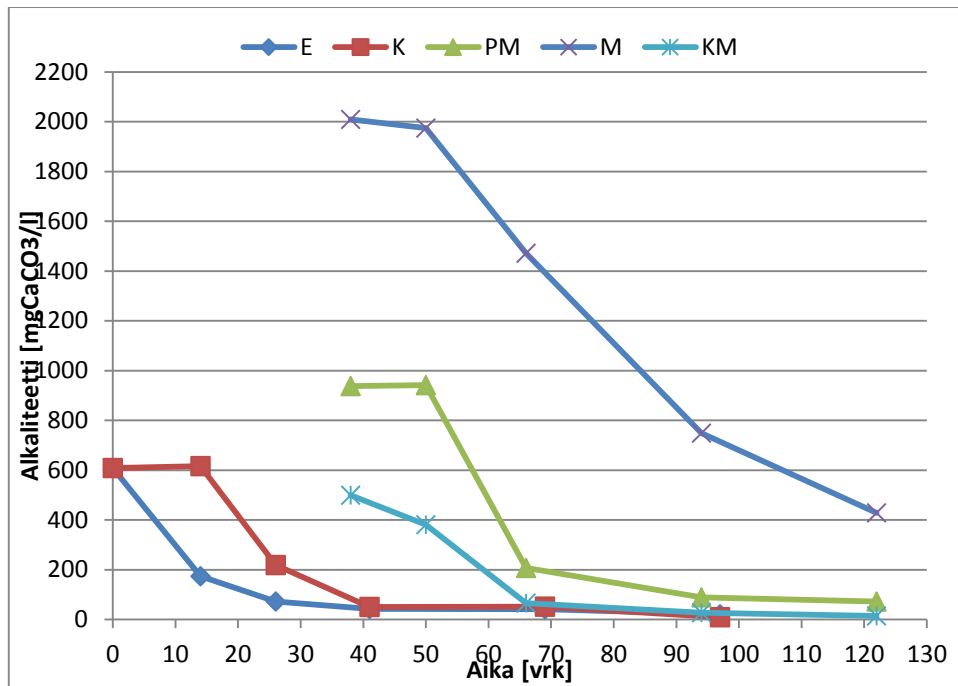
Kuviossa 5 on esitetty kasan KM VS/TS-suhteen muutos. Kasa KM on kypsynyt eniten kasavarastoinnin aikana VS/TS-suhteen muutosten perusteella.



Kuvio 5. Kasan KM VS/TS -muutokset

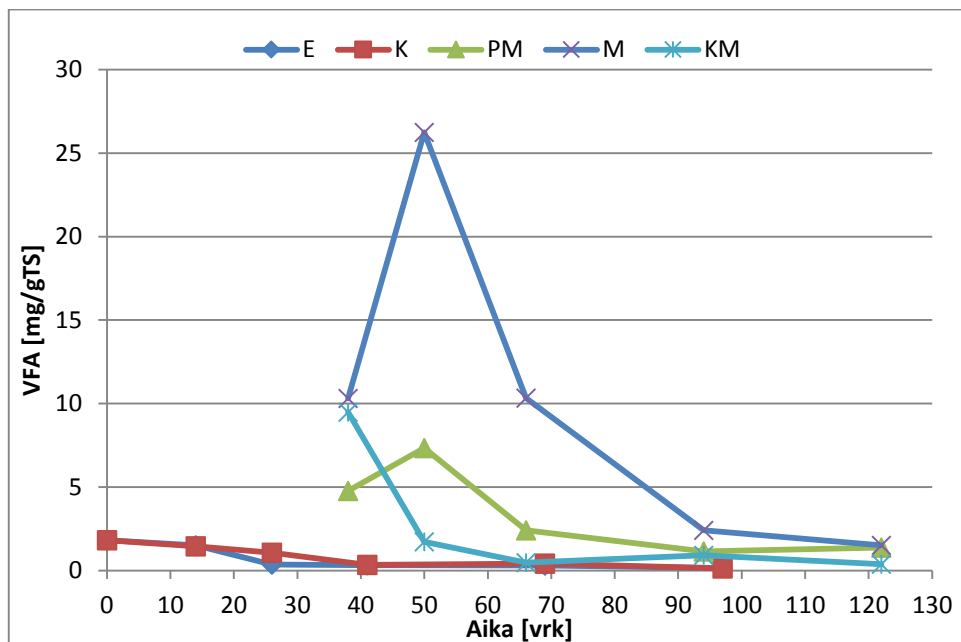
7.3 Alkaliteetti ja VFA

Kuviossa 6 (s. 24) on esitetty näytteiden alkaliteettiarvojen muutokset kasavarastoinnin aikana. Alkaliteetti kuvaa puskurikykyä, eli kykyä vastustaa pH:n muutoksia. Alkaliteetti laskee kaikissa kasoissa, lukuun ottamatta kasoissa K ja PM alussa tapahtuvaa alkaliteetin nousua. Kasassa M, jossa on pelkkää mädätysjäännöstä, alkaliteetti on huomattavasti suurempi kuin muissa kasoissa, joten pH muutosten tulisi olla pienempiä.



Kuvio 6. Alkaliteetin muuttuminen kasavarastoinnissa

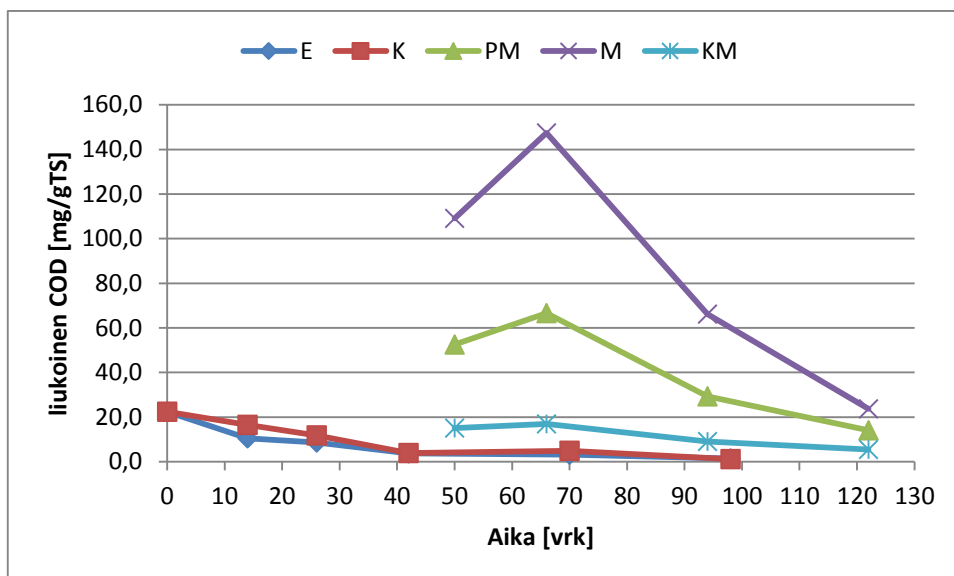
Kuviossa 7 on esitetty VFA-pitoisuuden muuttuminen kasavarastoinnissa. Kasoissa E, K, KM ja PM on vain vähän haihtuvia rasvahappoja. Kaikissa kasoissa VFA-pitoisuus laskee lukuun ottamatta kasoissa PM ja M tapahtuvaa VFA-pitoisuuden nousua alussa. Kasassa M rasvahappojen suuri pitoisuus kertoo siitä, että biokaasutus ei ole ollut riittävä. Biokaasureaktorin orgaaninen kuormitus on mahdollisesti ollut liian suuri ja kaikkia haihtuvia rasvahappoja ei ole käytetty loppuun biokaasutuksen aikana.



Kuvio 7. VFA-pitoisuuden muuttuminen kasavarastoinnissa

7.4 Liukoinen COD

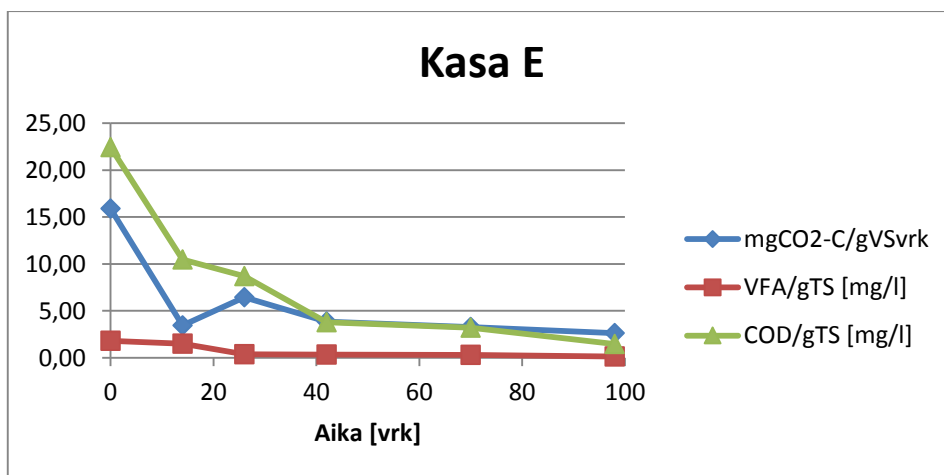
Kuviossa 8 on esitetty liukoisen orgaanisen aineen muutoksia kasavarastoinnin aikana. Kasat E, K ja KM sisältävät vähän liuennutta orgaanista ainesta. Kuten VFA-pitoisuudenkin osalta, myös COD-pitoisuudessa tapahtuu alussa huomattava nousu näytteissä PM ja M.



Kuvio 8. Liukoisen orgaanisen aineen muutokset kasavarastoinnissa

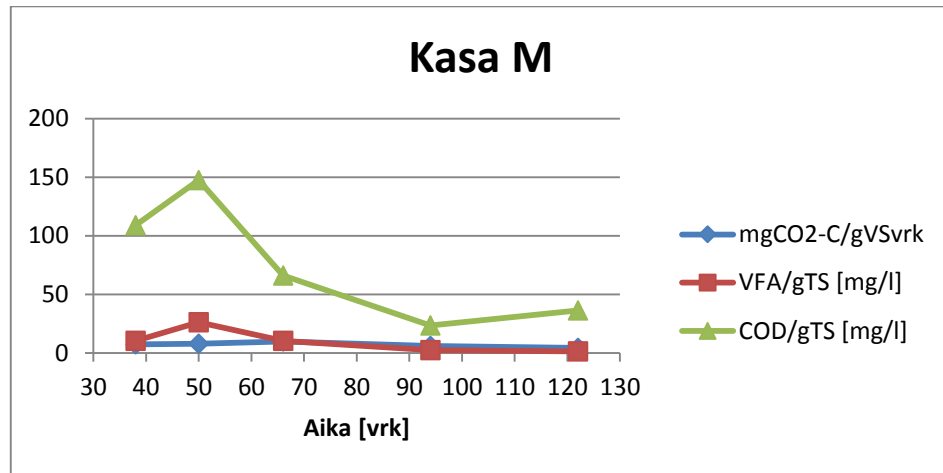
7.5 Oxitop®-tulosten vertaaminen VFA- ja COD-tuloksiin

Oxitop®-tuloksia verrattiin sekä VFA- että COD-tuloksiin. Yhtenä työn tarkoituksena oli tutkia tarvitaanko hiilidioksidipitoisuutta erikseen analysoida vai onko jokin analyysimenetelmä jota biokaasulaitoksissa yleisesti käytetään, verrannollinen hiilidioksidituoton kanssa. Kuvio 9 on esitetty kasan E hiilidioksidituotto, VFA-pitoisuus ja liukoisen COD:n arvo. Kuviossa 9 on huomattavissa, että Oxitop®- ja COD-menetelmissä on yhdenmukaisuutta havaittavissa.



Kuvio 9. Menetelmien vertaaminen kasan E näytteillä

Kuviossa 10 on esitetty kasan M tulokset kyseisten menetelmien kesken. Kuviossa 10 on huomattavissa, että Oxitop®-menetelmässä on yhdenmukaisuutta VFA-menetelmään.

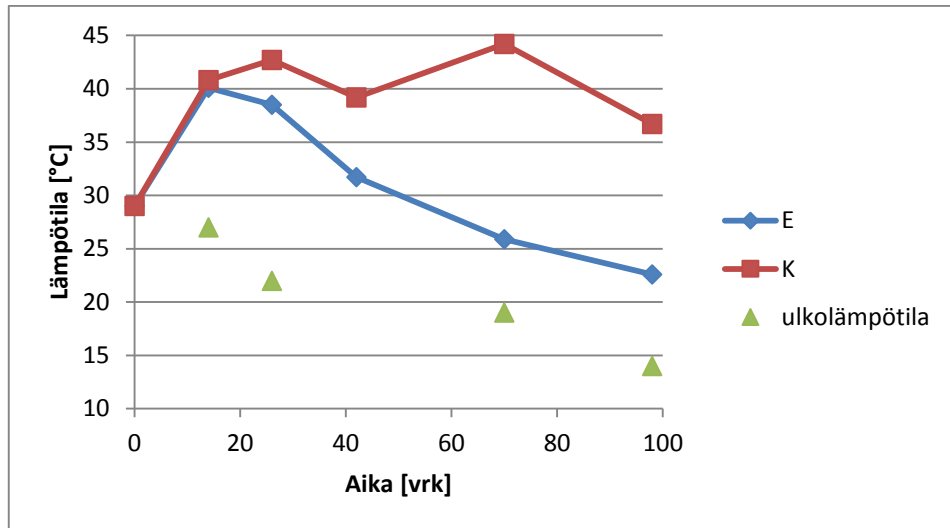


Kuvio 10. Menetelmien vertaaminen kasan M näytteillä

Näiden kokeiden perusteilla ei voida varmuudella sanoa voitaisiinko hiilidioksidintuottokokeen tulosta arvioida joko COD-arvon tai VFA-pitoisuuden perusteella.

7.6 Lämpötila

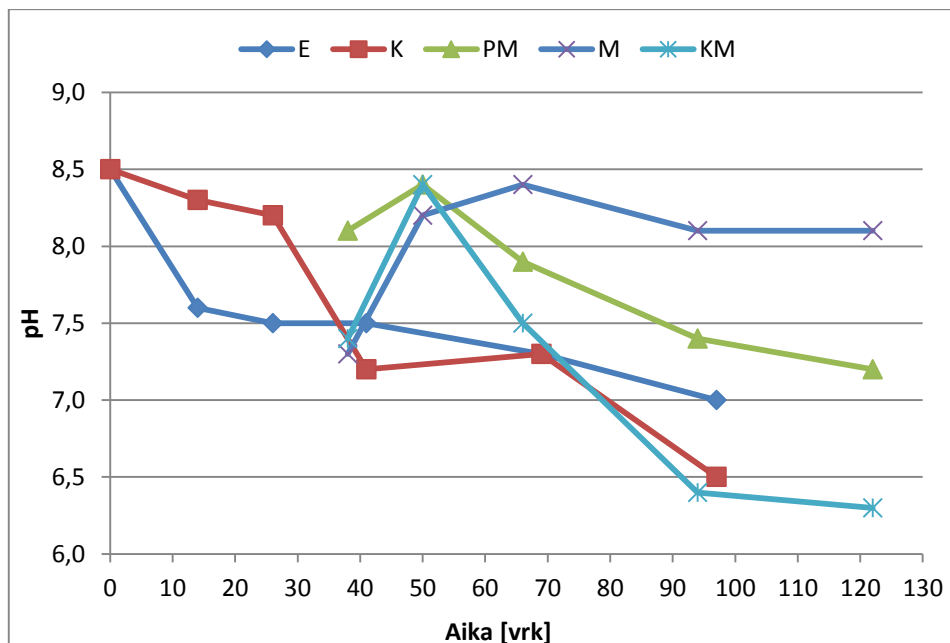
Kuviossa 11 (s. 27) on esitetty lämpötilan muuttuminen kasavarastoinnin aikana. Tuoreissa mädätysjäännöskasoissa E ja K havaittiin selvä lämpötilan nousu ensimmäisen kahden viikon aikana, jonka jälkeen lämpötila E-kasassa lähti nopeaan laskuun ja kasassa K lämpötila pysytteli lämpöhuijussa pitkään ennen laskuun lähtöä. Molemmat kasat olisivat lämpötilan mukaan kypsiä, vaikka näytteen K lämpötila onkin korkeampi lopussa. Lämpötilan mukaan kasassa K, jota käännettiin kahden viikon välein, olisi orgaanista ainesta käytetty tehokkaammin kuin kasassa E, mitä ei käännetty. Kasan ulkolämpötila kirjattiin ylös muutamana päivänä. Kuvioista 11 voidaan huomata, että kasan E lämpötila on hieman korkeampi kuin ulkolämpötila, mutta se on hyvin yhdenmukainen ulkolämpötilan vaihteluiden kanssa.



Kuvio 11. Lämpötilan muutokset kasoissa E ja K

7.7 pH

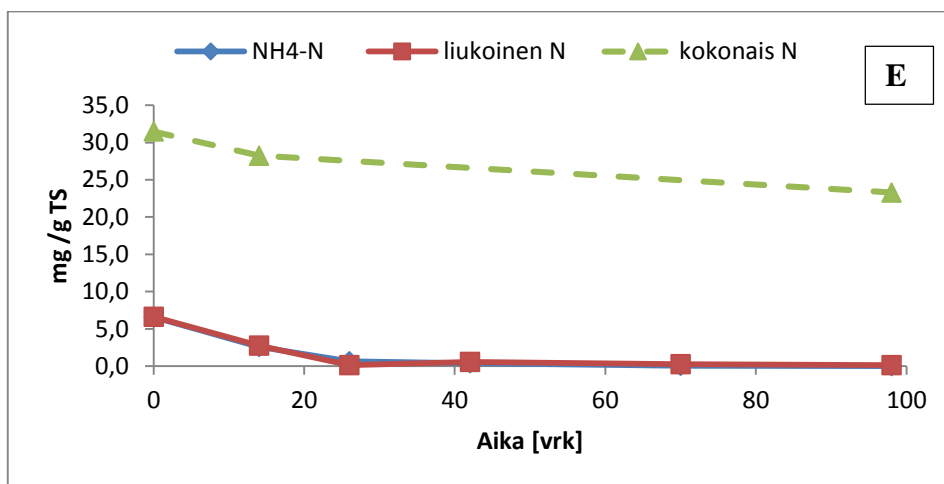
Kypsän kompostin pH on 7–8. Tyypillisesti ammoniakkia vapautuu, kun pH nousee. Kuviossa 12 on esitetty kasoissa tapahtuva pH-muutos kasalla olon aikana. Kasa M pH nousee alussa ja pysyttelee yli pH 8:ssa. Kasa M pH muutokset ovat pieniä, kuten alkaliteettitulokset (luku 7.3, kuva 6) antavat ymmärtää. Kun ammoniumtyppi hapettuu nitraateiksi tai muuten poistuu kasasta, pH laskee (kts. luku 7.8). Kasoissa E, K, PM, KM tapahtuu ammoniumtypen hapettumista.



Kuvio 12. pH:n muutokset kasalla

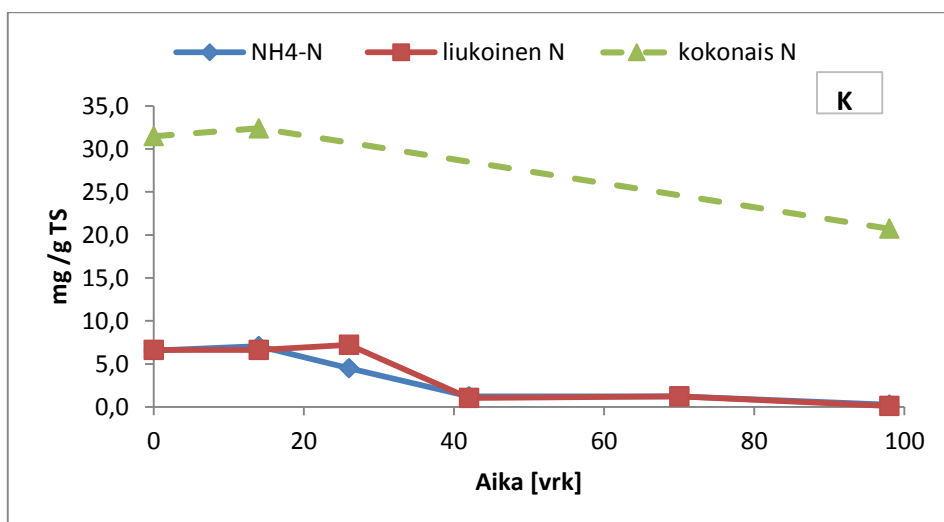
7.8 Kokonaistyyppi, liukoinen kokonaistyyppi ja ammoniumtyppi

Kuviossa 13 on esitetty kasan E ammoniumtypen, liukoisen kokonaistypen ja kokonaistypen muuttuminen kasavarastoinnin aikana. Sekä kokonaistyyppi, liukoinen kokonaistyyppi sekä ammoniumtyppi laskevat kasavarastoinnissa. Tämä mädätysjäännöserä on biokaasulaitokselta, jossa orgaanisen aineen ammonifikaatio on jo tapahtunut. Kasavarastoinnin aikana on todennäköisempää, että ammoniumtyyppipitoisuus laskee muun muassa nitrifikoitumisen tai ammoniakin vapautumisen seurauksena.



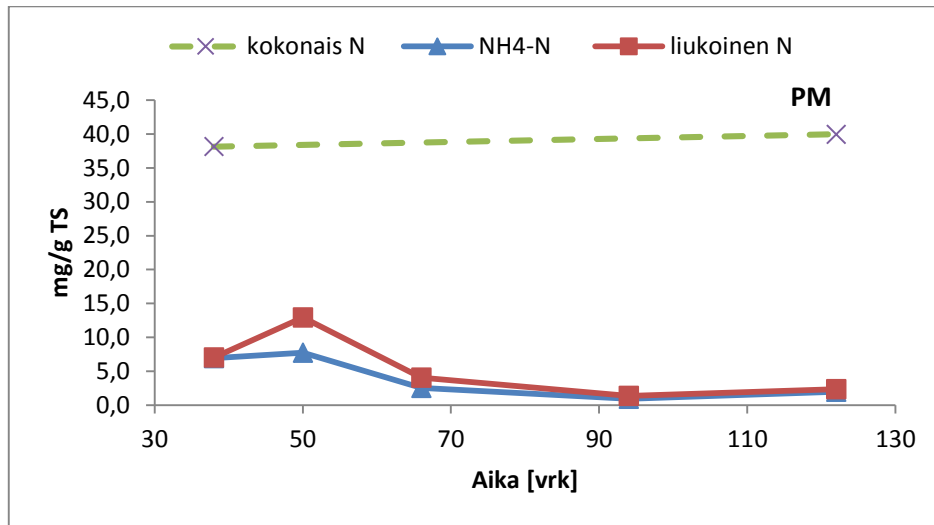
Kuvio 13. Kasan E typen muutokset kasavarastoinnissa

Kuviossa 14 on esitetty kasan K typen muuttuminen kasavarastoinnin aikana. Tämä mädätysjäännöskasa on samalta biokaasulaitokselta kuin edellä mainittu kasa E, joten tässäkin orgaanisen aineen ammonifikaatio on tapahtunut biokaasutuksessa.



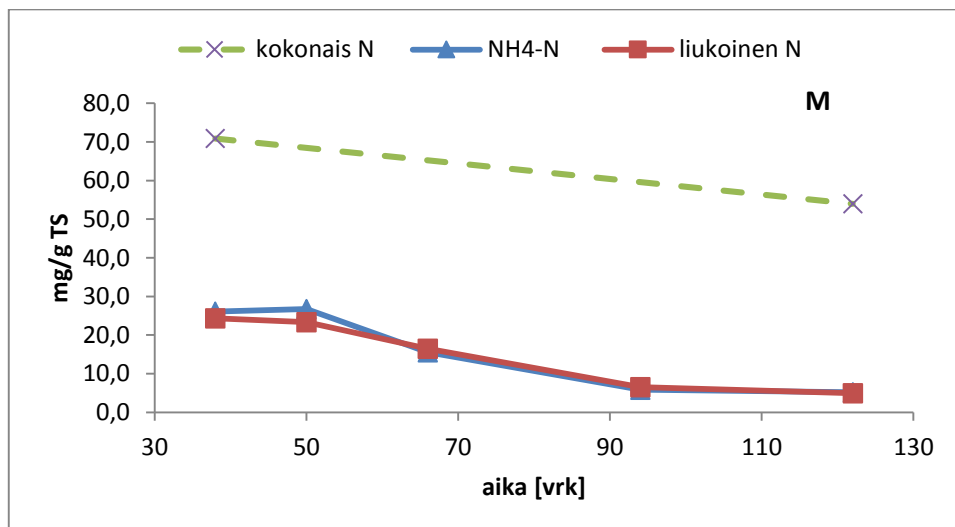
Kuvio 14. Kasan K typen muutokset kasavarastoinnissa

Kuviossa 15 on esitetty kasan PM muuttuminen kasa varastoinnin aikana. Tässä näytteessä kokonaistyyppi nousee kasalla olon aikana. Sekä ammoniumtyppi että liukoinen ammoniumtyppi menevät melko yhdenmukaisesti.



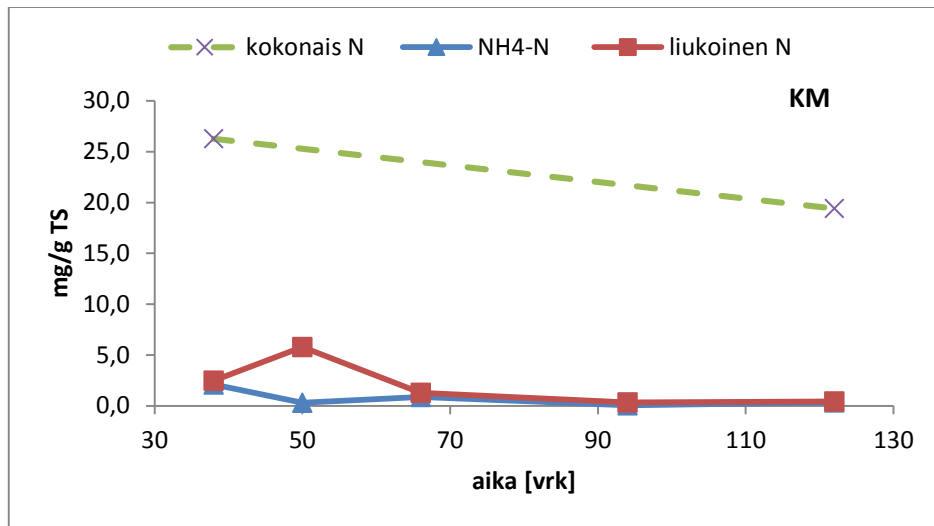
Kuvio 15. Kasan PM typen muutokset kasavarastoinnissa

Kokonaistypen, liukoisen kokonaistypen ja ammoniumtypen muutokset kasan M kohdalta on esitetty kuviossa 16.



Kuvio 16. Kasan M typen muutokset kasavarastoinnissa

Kuviossa 17 (s. 30) on esitetty kasan KM kokonaistypen, liukoisen kokonaistypen ja ammoniumtypen muutokset kasavarastoinnin aikana.

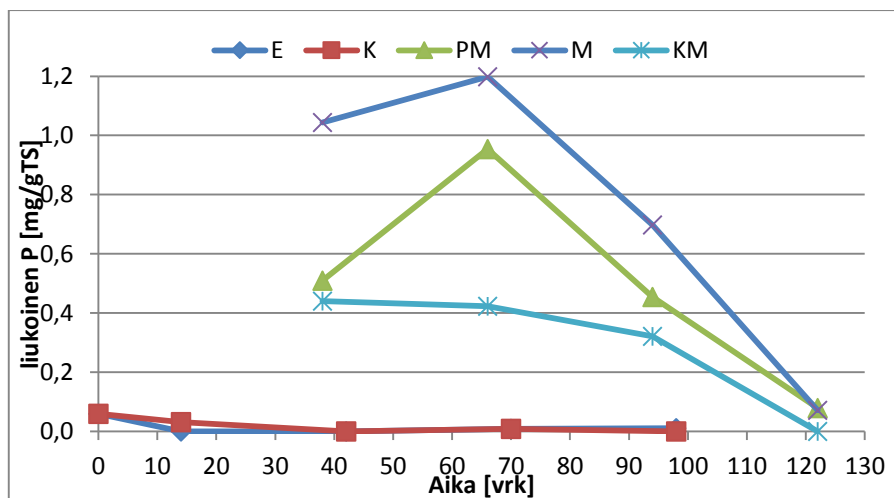


Kuvio 17. Kasan KM typen muutokset kasavarastoinnissa

Edellä esitetyt tulokset ovat yhteneviä sen suhteen, että ammoniumtypen ja liukaisen kokonaistypen pitoisuudet vähenivät varastoinnin aikana vastavasti. Ammoniumtypen hapettuessa nitraattitypeksi tulisi liukaisen kokonaistyyppimäärän pysyä vakiona. Näin ei kuitenkaan pääsääntöisesti näytteille käynyt. Voidaan päätellä, että joko analysoinnissa on tapahtunut virhe, liukoinen ammoniumtyppi ei kuvaa nitraattityypin määrää tai ammoniumtyppi on päässyt haihtumaan kasalla.

7.9 Kokonaisfosfori ja liukoinen kokonaisfosfori

Kuviossa 18 on esitetty liukaisen kokonaisfosforin muuttuminen kasalla olon aikana. Kasoissa E ja K oli vain hyvin pieniä pitoisuuksia liukoista kokonaisfosforia. Kasoissa PM ja M liukoinen kokonaisfosfori nousee alussa ja lähtee sitten laskuun.



Kuvio 18. Liukaisen kokonaisfosforin muuttuminen kasalla olon aikana

Kokonaisfosforin tuloksia ei ole tässä esitetty, koska kiintoaineiden fosforimääritys tässä työssä käytössä olleella menetelmällä ei ollut luotettava (kts. luku 7.10). Kokonaisfosforitulokset on esitetty liitteessä 6.

7.10 Analysointien virhetarkastelua

Osaa näytteistä oli hankala saada homogeenisiksi, koska mädätysjäännöskasaan oli lisätty puutarhajätettä. Suurimmat puupalat otettiin näytteistä pois, joten se ei välttämättä antanut kattavaa kuvaa koko kasan tilasta. Näytteiden uutossa haastavaksi teki näytteiden suodatus imusuotimella 40 µm WATMAN-paperin läpi. Paperi meni usein tukkoon kiintoaineesta ja paperia jouduttiin tiuhaan vaihtamaan uuteen. Tässä on saattanut päästä uutettuun näytteeseen pieniä hippuja kiinteää näytettä.

Oxitop®-tulosten lukeminen oli hidasta ja osin myös hankalaa, kun tulokset jouduttiin kirjaamaan käsin paperille. Titrauksissa hankalaa oli taittokohtien havainnointi. Osassa näytteistä värinmuutos tapahtui selkeästi ja osassa värinmuutos tapahtui hiljalleen. Kuitenkin kaikissa analyyseissä tehtiin näytteistä aina rinnakkaismääritykset ja tulosten keskihajonta oli pientä.

Merkittävin tuloksiin ja johtopäätöksiin mahdollisesti virheellisesti vaikuttava tekijä oli kiinteän näytteen fosforimääritys. Käytäntö oli analyysimenetelmä, joka on laadittu vesinäytteille. Tässä kiinteät näytteet jouduttiin uuttamaan ja laimennuskerroin oli suuri. Käytännön työtä jatkettiin seuraamalla nestemäisiä valumavesiä ja niiden mukana menetettyjä ravinne-määriä (kts. Anni Pihkamäen opinnäytetyö, 2014). Nämä tulokset osoittivat, että kokonaistypen ja -fosforin menetykset olivat olemattomia varastoinnin aikana. Näin ollen tässä työssä mädätysjäännöksistä mitatut merkittävät fosforipitoisuuksien vaihtelut eivät välttämättä kuvaa todellista tilannetta, mistä syystä ne on jätetty tässä käsittelemättä.

7.11 Analyysitulosten vertailu muuhun kirjallisuuteen

Työssä vertailtiin kasan E, jota ei käännelty tuloksia sekä toiseen opinnäytetyöhön, että eri mädätysjäännöstuotteiden tuoteselosteisiin. Anni Pihkamäki teki opinnäytetyön talvella 2013–2014 ”Mädätysjäännöksen kasavarastoinnin ravinnevalumat”. Kokeellisessa osiossa Pihkamäki tutki samojen laitosten mädätysjäännöskasojen ravinnevalumia sekä kiinteää mädätysjäännöstä kasavarastoinnin aikana. Pihkamäki tutki kiinteästä mädätysjäännösnäytteestä muun muassa ravinnepitoisuuksien, fosforin ja typen muutoksia. Kiinteä mädätysjäännösnäyte oli lavalle kasatusta mädätysjäännöksestä, joka oli samalta laitokselta kuin tämän työn E-kasa. Myöskään Pihkamäen lavalla olevaa mädätysjäännöskasaa ei käännelty kasavarastoinnin aikana.

Pihkamäen työssä kokonais- ja liukoisen kokonaistypen pitoisuudet olivat hieman suurempia kuin tässä työssä esitetyt. Fosforipitoisuudet olivat taas hieman pienempiä kuin tässä työssä. Työssään Pihkamäki mainitsee, että

hänen tutkimansa kasat olivat jäässä 4 kuukauden tarkkailujaksosta noin kuukauden ajan. Tuona aikana satoi lunta sekä vettä yhteensä 248 ml, kun taas kesällä 2013 satoi koeaikana yhteensä noin 200 ml tarkastelujakson aikana. Vesimäärä oli siis hieman suurempi Pihkamäen tarkastelujaksolla. Tässä työssä typpihäviöt ovat huomattavasti suuremmat kuin Pihkamäen työssä, joten voidaan päätellä, että typpi pääsi haihtumaan ilmaan paremmin lämpimällä säällä kesällä kuin talvella, jolloin kasa oli myös osittain jäässä. Sääolosuhteet eivät kuitenkaan selitä alkutilanteen eroja. Eroja voidaan selittää muun muassa sillä, että mädätysjäännöserä ei ollut samaa. Myös näytteenotossa oli eroja. Pihkamäen työssä mainittiin, että mädätysjäännöksen alkutilanteesta otettiin näytettä pakasterasiallinen, kun taas tässä työssä näytteenotossa otettiin näytettä mädätysjäännöskasasta aina ämpärillinen.

Taulukossa 3 on esitetty kaupallisten mädätysjäännöskasojen tuotetietoja, Pihkamäen opinnäytetyössä tutkitun kasan alkutilanne ja kasavarastoinnin jälkeinen tilanne sekä tämän työn alkutilanne ja kasavarastoinnin jälkeinen tilanne kasasta E, jota ei käännetty. Analyysitulokset ovat lähellä kaupallisten tuotteiden tuotetietoja niin kuiva-aineen, VS/TS-suhteen ja kokonaistypen ja liukoisen kokonaistypen osalta. Kasan E analyysitulokset kasavarastoinnin jälkeen taas ovat jo huomattavasti pienempiä.

Taulukko 3. Tuotetietoja ja opinnäytetöiden analyysituloksia

| TUOTE | KUIVA-AINE % | ORGANISEN AINEEN PITOISUUS %/ka | KOK N / LIUK N mg/g ka |
|---|-----------------|--|------------------------------|
| Peltoravinne | 28 | 55 | 32,1 / 2,9 |
| Biovakka Humusvoima | 29,5 | 50,9 | 38,3/4,66 |
| Biovakka Humusvoima | 28,5 | 35,5 | 40/18 |
| Pihkamäen opinnäytetyön kasan alkutilanne | 27,8 | 61 | 38/7 |
| Pihkamäen opinnäytetyön kasa neljän kuukauden jälkeen | 28,7 | 59 | 39/7 |
| Kasan E alkutilanne | 33,3 | 55,4 | 31,5/ 6,6 |
| Kasa E kolmen kuukauden jälkeen | 36,1 | 50,4 | 23,3/ 0,1 |

8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Työssä verrattiin biokaasuprosessista tulevan mädätysjäännöksen linko-kuivauksen jälkeisen kuivajakeen kasavarastoinnin aikaisia muutoksia. Näytteitä haettiin kahdelta eri biokaasulaitokselta. Laitoksien biokaasutusprosesseissa on eroja. Myös mädätysjäännöskasat kasattiin eri laitoksille eri aikaan ja osa kasoista oli ollut jo kuukauden kentällä ennen analysoinnin aloittamista. Kaikki kasat eivät siis ole suoraan verrannollisia keskenään.

Analyysitulosten perusteella kahden saman mädätysjäännöserän kasoilla ei näyttänyt olevan suurta eroa kypsyys- ja ravinnemuutoksissa, vaikka toista kasaa käänneltiin ja toista ei. Huomattavaa kuitenkin on, että käännettävä kasa höyrysi kasavarastoinnin aikana ja lämpötila oli mitatessa huomattavasti korkeampi. Kääntely sai aikaan myös sen, että käännettävän kasan mädätysjäännös oli möyhentynyt pehmeämmäksi ja homogeenisemmäksi ja näytettä oli helppo kaivaa. Tiiviin rakenteen takia kasaa, jota ei käännelty, oli huomattavasti vaikeampi kaivaa ja sen lämpötilaa hankalampi mitata. Myös kasan lämpötila oli verrannollinen ulkolämpötilan mukaan, jolloin voidaan todeta, että kasan lämpötilamuutokset olivat enemmän riippuvaisia ulkolämpötilasta kuin biologisesta aktiivisuudesta. Haju oli hivenen voimakkaampi käännettävässä kasassa. Voidaan olettaa, että kääntämisellä olisi vaikutus kypsytyteen ja ravinnemuutoksiin. Varsinkin kasasta, mitä ei käännelty, olisi näytteet pitänyt kaivaa huomattavasti syvemältä, jotta olisi saatu kattavampi näyte. Luultavasti kasan sisällä oleva mädätysjäännös ei olisi ollut yhtä kypsää kuin pinnalla oleva ja ravinnehäviöt eivät olisi olleet niin huomattavia. Näytteitä olisi myös tullut hakea alussa useammin, jotta alun erot olisi saatu näkyviin tuloksissa.

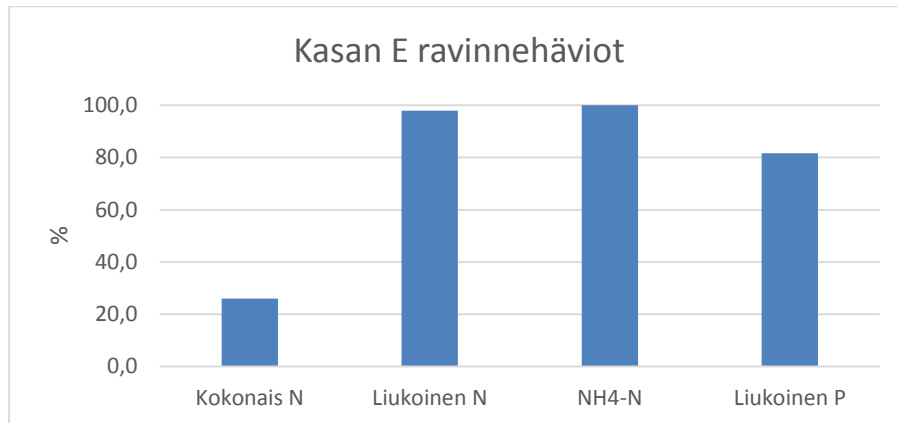
Kolmen saman mädätysjäännöserän kasoilla oli suuremmat erot keskenään, sillä kasojen eroina olivat seosaineet. Nopeimmin kypsyi kasa, jossa seosaineena oli kompostoitua puutarhajätettä.

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että kasavarastoinnissa kasaan kannattaa lisätä seosainetta ja kasaa tulisi kääntää säännöllisesti kasan kypsytyden edistämiseksi.

Oxitop®-menetelmä todistettiin soveltuvan mädätysjäännösten kypsytyden mittaamiseen. Myös titrausmenetelmä sekä oxitop®-näytteille että suljetun astioiden näytteille oli sopiva kypsytyden mittauksessa. Jos näitä kuitenkin haluaisi käyttää rinnakkaismenetelminä, tulisi olosuhteet luoda molemmille menetelmille samanlaisiksi. VFA- ja COD-analyysitulosten selvää korrelaatiota Oxitop®-tuloksiin ei voitu yksiselitteisesti osoittaa, joten aihe vaatii lisätutkimusta.

Tulokset osoittivat, että mädätysjäännöksessä tapahtuu jonkinlaisia laatu-muutoksia kasalle varastoitaessa. Kuviossa 19 (s. 34) on esitetty ravinnehäviöt kasasta, mitä ei käännelty. Häviöt liukoisessa työssä ja ammoniumtyössä ovat lähelle 100 %. Myös liukoista kokonaisfosforia häviää kasavarastoinnin aikana. Fosforin on sanottu ehtyvän 300 vuoden aikana loppuun, joten on tärkeää lannoitesuunnittelun kannalta suunnitella ratkaisu, miten

mädätysjäännös tulisi varastoida, jotta kokonaisfosfori saataisiin kasveille sopivaan liukoiseen muotoon ja miten liukoisen kokonaistypen häviöt saataisiin minimoitua.



Kuvio 19. Ravinnehäviöt kasassa mitä ei käännelty

Tämän tavaran jatkokäytön kannalta muun muassa peltoviljelyssä onkin tärkeää, että tuoteanalyysit tehtäisiin juuri ennen käyttöä, jotta saataisiin edustavat tulokset lannoitesuunnittelua varten. Osa muutoksista johtuu ilmaan haihtuvista yhdisteistä kuten ammoniumtypestä ja hiilidioksidista ja osa taas poistuu valumien muodossa, mikä taas tulee huomioida valumavesien hallitun käsittelyn järjestämisessä.

LÄHTEET

Alm, G., Eriksson, G., Ljunggren, H., Palmstierna, I & Tiberg, N. 1993. Kompostointikirja. Hanprint Oy.

Bioenergian verkkopalvelu. 2012. Biokaasutuotannon valmistus ja laitostyypit. Viitattu 25.8.2014. <http://www.bioenergiatieto.fi/default>

Bioste Oy. n.d. Biokaasu. Viitattu 5.9.2014. www.bioste.fi

Biovakka Oy. 2014. Laitoksemme. Viitattu 30.9.2014. <http://www.biovakka.fi/>

Biovakka Oy. 2014. Humusvoima. Tuoteseloste 2014.

Elintarviketurvallisuusvirasto Evira. 2014. Lainsäädäntö. Viitattu 26.8.2014. <http://www.evira.fi/portal/13415>

Envor Biotech. n.d. Biokaasulaitos. Viitattu 25.8.2014. <http://www.envor.fi/>

Envor Biotech Oy. n.d. Peltoravinne. Tuoteseloste 4/2014.

Huttunen, M. & Kuittinen, V. 2012. Suomen biokaasulaitosrekisteri n:o 16. Viitattu 25.8.2014. http://www.biokaasuyhdistys.net/index.php?option=com_content&view=category&id=37&layout=blog&Itemid=61

Itävaara, M., Vikman, M., Kapanen, A., Venelampi, O. & Vuorinen, A. 2006. Kompostin kypsyystestit. VTT:n tiedote 2351. Viitattu 25.8.2014. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2006/T2351.pdf>

Jyväskylän Innovation Oy. 2012. Energiakasveihin pohjautuvan biokaasutuotannon nykytilanteen ja ongelmakohtien selvittäminen. Osaraportti.

Lakeuden Etappi Oy. 2014. RANU-maanparannusrae. Tuoteseloste 2013.

Latvala, M. 2009. Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT): Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. Suomen ympäristö 24/2009. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Marttinen, S., Paavola, T., Ervasti, S., Salo, T., Kapuinen, P., Rintala, J., Vikman, M., Kapanen, A., Torniainen, M., Maunuksela, L., Suominen, K., Sahlström, L. & Herranen, M. 2013. Biokaasulaitosten lopputuotteet lannoitevalmisteina. MTT:n raportti 82. Viitattu 25.8.2014. www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti82.pdf

North Carolina School of Science and Mathematics. n.d. Titration of Sodium Carbonate with Hydrochloric Acid. Viitattu 27.10.2014. http://www.dlt.ncssm.edu/core/Chapter16-Acid-Base_Equilibria/Chapter16-Labs/Sodium_Carbonate_Titration_web_version.doc

Ojala, J. 2008. Tuhkalla tehostetun kompostin kypsyyden ja laadun arviointi. Helsingin yliopisto. Ympäristöekologian laitos. Pro gradu -tutkielma.

Pihkamäki, A. 2013. Mädätysjäännöksen kasavarastoinnin ravinnevalumat. Hämeen ammattikorkeakoulu. Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö.

Savo-Karjalan Vesiensuojeluyhdistys ry. n.d. Lietelannan separointi/fraktiointi. Julkaisu. RAE-hanke. Viitattu 25.8.2014. http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:FRUI6NaDH_4J:https://www.proagria.fi/sites/default/files/attachment/savonia-rae_lietelanta_a4_pysty.pdf+&cd=1&hl=fi&ct=clnk&gl=fi

SSWM Sustainable sanitation and water management. 2014. Anaerobic Digestion (General). Viitattu 5.9.2014. <http://www.sswm.info/>

Tietokeskus Liikennebiokaasu.fi 2011. Usein kysytyt kysymykset. Viitattu 5.9.2014. <http://www.liikennebiokaasu.fi>

Timonen, K. 2006. Oxitop®-menetelmän käyttö hapellisen ja hapettoman biohajoamisen määrittämisessä. Lahden ammattikorkeakoulu. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö.

Tontti, T., Kangas, A & Högnäsbacka, M. 2010. Yhdyskuntajätteen ravinteet pellolle ja viheralueelle. MTT:n raportti 10. Viitattu 25.8.2014. www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti10.pdf

WamBio. n.d. Prosessi. Viitattu 25.8.2014. <http://www.vambio.fi/DowebEasyCMS/?Page=Etusivu>

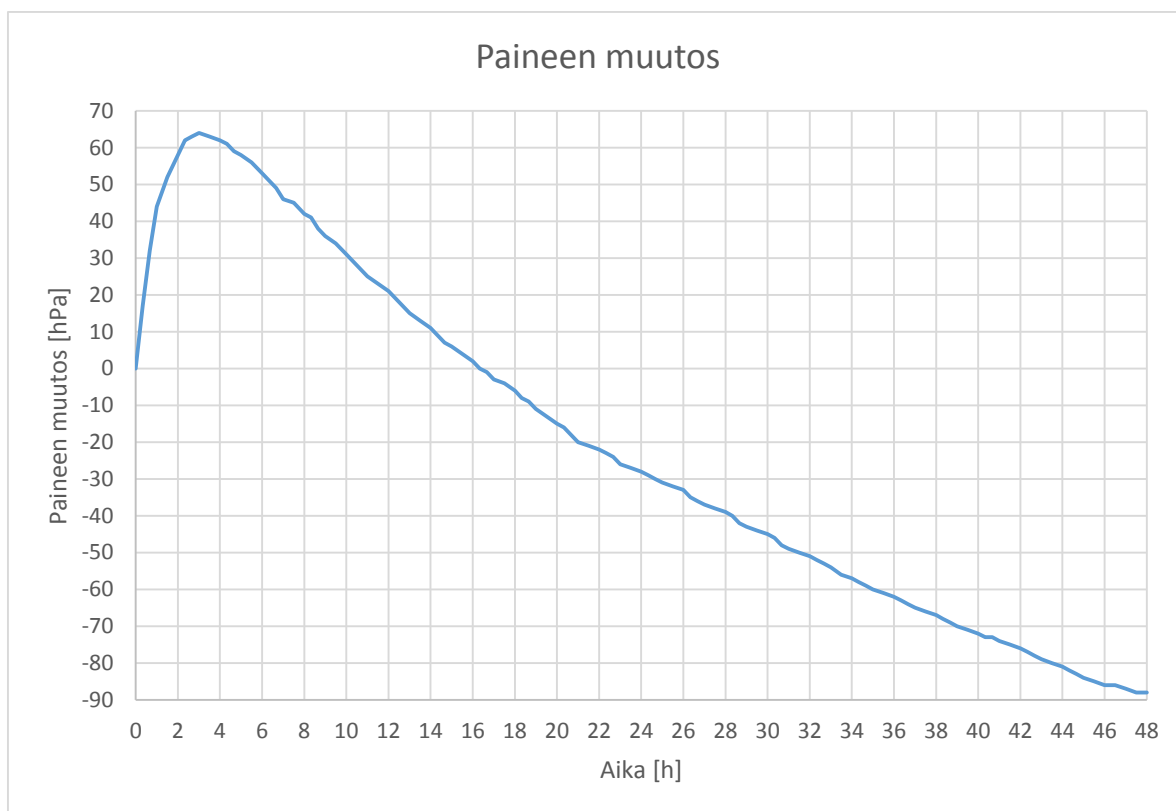
WamBio. n.d. WamBion perus. Tuoteseloste 2014.

NÄYTTEET

| Näytehaut | Pvm | Kasan ikä, vrk | |
|-----------|----------|---------------------------|--------------------------------|
| | | Laitos 1: Kasat E ja K | Laitos 2: Kasat PM, M ja KM |
| 1 Haku | 13.kesä | 0 | |
| 2 Haku | 27.kesä | 14 | 38 |
| 3 Haku | 9.heinä | 26 | 50 |
| 4 Haku | 25.heinä | 42 | 66 |
| 5 haku | 22.elo | 70 | 94 |
| 6 haku | 19.syys | 98 | 122 |

| Näyte | Raaka-aine | Kasa tehty | Kasa käännetty 1. | 2. | 3. | 4. |
|-------|--|------------|-------------------|----------|----------|--------|
| E | Mädätysjäännös 100 % | 13.6.2013 | Ei käännetty | | | |
| K | Mädätysjäännös 100 % | 13.6.2013 | 27.kesä | 10.heinä | 26.heinä | 23.elo |
| PM | Haravointijäte/mädätysjäännös 50/50 % | 21.5.2013 | 22.heinä | 29.elo | | |
| M | Mädätysjäännös 100 % | 24.5.2013 | 22.heinä | 29.elo | | |
| KM | Kompostoitu haravointijäte/mädätys- jäännös 50/50 % | 20.5.2013 | 22.heinä | 28.elo | | |

ESIMERKKI OXITOP®-MENETELMÄN PAINEENMUUTOSKÄYRÄSTÄ



HIILIDIOKSIDINTUOTTOKOKEET

| E vrk | Paineen muutos | | Oxitop titraus | Suljettujen astioiden titraus |
|-----------|---------------------------------|-------|-------------------|----------------------------------|
| | 1 vrk | 2 vrk | | |
| | mgCO ₂ - C/gVSvrk | | | |
| 0 | 15,90 | 15,90 | 12,38 | 5,21 |
| 14 | 3,04 | 3,46 | 8,72 | 3,01 |
| 26 | 8,11 | 6,45 | 6,03 | 2,61 |
| 42 | 3,33 | 3,87 | 3,34 | 1,45 |
| 70 | 2,45 | 3,28 | 3,82 | 1,44 |
| 98 | 2,53 | 2,61 | 1,22 | 0,1 |
| K vrk | Paineen muutos | | Oxitop titraus | Suljettujen astioiden titraus |
| | 1 vrk | 2 vrk | | |
| | mgCO ₂ - C/gVSvrk | | | |
| 0 | 15,90 | 15,90 | 12,38 | 5,21 |
| 14 | 3,69 | 5,01 | 6,52 | 3,97 |
| 26 | 4,96 | 4,76 | 5,27 | 2,54 |
| 42 | 2,23 | 2,83 | 2,41 | 0,87 |
| 70 | 3,14 | 3,23 | 3,30 | 1,61 |
| 98 | 1,51 | 1,62 | 1,42 | 0,47 |
| PM vrk | Paineen muutos | | Oxitop titraus | Suljettujen astioiden titraus |
| | 1 vrk | 2 vrk | | |
| | mgCO ₂ - C/gVSvrk | | | |
| 38 | 5,27 | 7,31 | 12,48 | 6,18 |
| 50 | 15,62 | 7,92 | 11,39 | 8,23 |
| 66 | 14,08 | 9,77 | 9,44 | 6,19 |
| 94 | 5,79 | 5,96 | 4,82 | 2,29 |
| 122 | 3,92 | 4,56 | 2,53 | 1,43 |
| M vrk | Paineen muutos | | Oxitop titraus | Suljettujen astioiden titraus |
| | 1 vrk | 2 vrk | | |
| | mgCO ₂ - C/gVSvrk | | | |
| 38 | 32,07 | 23,73 | 22,98 | 19,47 |
| 50 | 23,71 | 11,95 | 17,04 | 14,32 |
| 66 | 11,11 | 8,89 | 12,91 | 8,71 |
| 94 | 12,75 | 8,19 | 10,39 | 8,46 |
| 122 | 6,99 | 6,39 | 9,43 | 6,00 |
| KM vrk | Paineen muutos | | Oxitop titraus | Suljettujen astioiden titraus |
| | 1 vrk | 2 vrk | | |
| | mgCO ₂ - C/gVSvrk | | | |
| 38 | 14,09 | 10,21 | 6,23 | 1,46 |
| 50 | 7,29 | 6,4 | 6,11 | 3,93 |
| 66 | 4,82 | 5,05 | 4,59 | 1,59 |
| 94 | 2,27 | 2,7 | 1,56 | 1,06 |
| 122 | 2,08 | 2,52 | 0,00 | 0,00 |

TS JA VS

| E | | | | |
|----------|-----|------|------|-------|
| pvm | vrk | TS | VS | VS/TS |
| | | % | % | % |
| 13.kesä | 0 | 33,3 | 18,5 | 55,4 |
| 27.kesä | 14 | 32,9 | 17,6 | 53,5 |
| 9.heinä | 26 | | | |
| 25.heinä | 42 | 35,9 | 18,4 | 51,3 |
| 22.elo | 70 | 32,7 | 16,9 | 51,7 |
| 19.syys | 98 | 36,1 | 18,2 | 50,4 |
| K | | | | |
| pvm | vrk | TS | VS | VS/TS |
| | | % | % | % |
| 13.kesä | 0 | 33,3 | 18,5 | 55,4 |
| 27.kesä | 14 | 31,6 | 16,4 | 51,9 |
| 9.heinä | 26 | | | |
| 25.heinä | 42 | 47,2 | 25,1 | 53,1 |
| 22.elo | 70 | 33,6 | 17,1 | 50,8 |
| 19.syys | 98 | 41,3 | 19,2 | 46,5 |
| PM | | | | |
| pvm | vrk | TS | VS | VS/TS |
| | | % | % | % |
| 27.kesä | 38 | 41,2 | 23,9 | 58,0 |
| 9.heinä | 50 | | | |
| 25.heinä | 66 | 27,3 | 18,1 | 66,3 |
| 22.elo | 94 | 38,7 | 23,0 | 59,4 |
| 19.syys | 122 | 31,8 | 18,3 | 57,5 |
| M | | | | |
| pvm | vrk | TS | VS | VS/TS |
| | | % | % | % |
| 27.kesä | 38 | 23,0 | 17,2 | 74,8 |
| 9.heinä | 50 | | | |
| 25.heinä | 66 | 25,5 | 19,4 | 76,1 |
| 22.elo | 94 | 27,8 | 19,9 | 71,6 |
| 19.syys | 122 | 28,2 | 21,2 | 75,2 |
| KM | | | | |
| pvm | vrk | TS | VS | VS/TS |
| | | % | % | % |
| 27.kesä | 38 | 36,3 | 26,2 | 72,2 |
| 9.heinä | 50 | | | |
| 25.heinä | 66 | 30,9 | 20,6 | 66,7 |
| 22.elo | 94 | 29,9 | 18,0 | 60,2 |
| 19.syys | 122 | 44,7 | 21,2 | 47,4 |

pH, LÄMPÖTILA, LIUKOINEN COD, VFA JA ALKALITEETTI

| E vrk | pH | T | liukoinen COD | VFA | Alkaliteetti |
|-----------|------|------|---------------|---------|------------------------|
| | | °C | mg/g TS | mg/g TS | mgCaCO ₃ /l |
| 0 | 8,5 | 29,0 | 22,4 | 1,8 | 608,4 |
| 14 | 7,6 | 40,1 | 10,5 | 1,5 | 174,2 |
| 26 | 7,5 | 38,5 | 8,7 | 0,4 | 72,1 |
| 42 | 7,5 | 31,7 | 3,8 | 0,3 | 43,6 |
| 70 | 7,3 | 25,9 | 3,2 | 0,3 | 41,3 |
| 98 | 7,0 | 22,6 | 1,5 | 0,1 | 20,6 |
| K vrk | pH | T | liukoinen COD | VFA | Alkaliteetti |
| | | °C | mg/g TS | mg/g TS | mgCaCO ₃ /l |
| 0 | 8,5 | 29,0 | 22,4 | 1,8 | 608,4 |
| 14 | 8,3 | 40,8 | 16,5 | 1,5 | 616,5 |
| 26 | 8,2 | 42,7 | 11,9 | 1,1 | 218,7 |
| 42 | 7,2 | 39,2 | 4,0 | 0,3 | 50,3 |
| 70 | 7,3 | 44,2 | 4,9 | 0,4 | 52,4 |
| 98 | 6,5 | 36,7 | 1,2 | 0,10 | 9,9 |
| PM vrk | pH | | liukoinen COD | VFA | Alkaliteetti |
| | | | mg/g TS | mg/g TS | mgCaCO ₃ /l |
| 38 | 8,1 | | 52,6 | 4,8 | 937,9 |
| 50 | 8,4 | | 66,6 | 7,3 | 942,0 |
| 66 | 7,9 | | 29,2 | 2,4 | 207,2 |
| 94 | 7,40 | | 14,1 | 1,2 | 89,3 |
| 122 | 7,2 | | 29,2 | 1,4 | 72,6 |
| M vrk | pH | | liukoinen COD | VFA | Alkaliteetti |
| | | | mg/g TS | mg/g TS | mgCaCO ₃ /l |
| 38 | 7,3 | | 109,1 | 10,3 | 2009,0 |
| 50 | 8,2 | | 147,5 | 26,2 | 1975,0 |
| 66 | 8,4 | | 66,1 | 10,3 | 1471,5 |
| 94 | 8,1 | | 23,6 | 2,4 | 749,0 |
| 122 | 8,1 | | 36,3 | 1,5 | 428,6 |
| KM vrk | pH | | liukoinen COD | VFA | Alkaliteetti |
| | | | mg/g TS | mg/g TS | mgCaCO ₃ /l |
| 38 | 7,4 | | 15,1 | 9,5 | 499,0 |
| 50 | 8,4 | | 16,9 | 1,7 | 380,8 |
| 66 | 7,5 | | 9,1 | 0,5 | 66,0 |
| 94 | 6,4 | | 5,5 | 0,9 | 27,4 |
| 122 | 6,3 | | 2,9 | 0,4 | 15,3 |

TYPPI JA FOSFORI

| E vrk | NH ₄ -N | liukoinen N | kokonais N | liukoinen P | kokonais P |
|-----------|--------------------|-------------|------------|-------------|------------|
| | mg/g TS | | | | |
| 0 | 6,6 | 6,6 | 31,5 | 0,06 | 24,4 |
| 14 | 2,6 | 2,7 | 28,2 | 0,0 | 16,0 |
| 26 | 0,7 | 0,2 | | | |
| 42 | 0,4 | 0,6 | | 0,0 | 15,6 |
| 70 | 0,1 | 0,2 | | 0,009 | |
| 98 | 0,0 | 0,1 | 23,3 | 0,011 | 12,4 |
| K vrk | NH ₄ -N | liukoinen N | kokonais N | liukoinen P | kokonais P |
| | mg/g TS | | | | |
| 0 | 6,6 | 6,6 | 31,5 | 0,06 | 27,4 |
| 14 | 7,1 | 6,6 | 32,4 | 0,03 | 16,4 |
| 26 | 4,5 | 7,2 | | | |
| 42 | 1,2 | 1,1 | | 0,0 | 9,0 |
| 70 | 1,2 | 1,2 | | 0,009 | |
| 98 | 0,24 | 0,12 | 20,7 | 0,00 | 9,2 |
| PM vrk | NH ₄ -N | liukoinen N | kokonais N | liukoinen P | kokonais P |
| | mg/g TS | | | | |
| 38 | 6,9 | 7,0 | 38,2 | 0,51 | 9,4 |
| 50 | 7,7 | 12,9 | | | |
| 66 | 2,6 | 4,0 | | 0,95 | 11,1 |
| 94 | 0,92 | 1,3 | | 0,45 | |
| 122 | 2,0 | 2,4 | 40,0 | 0,08 | – |
| M vrk | NH ₄ -N | liukoinen N | kokonais N | liukoinen P | kokonais P |
| | mg/g TS | | | | |
| 38 | 26,10 | 24,35 | 70,91 | 1,04 | 13,70 |
| 50 | 26,74 | 23,30 | | | |
| 66 | 15,50 | 16,47 | | 1,20 | 12,30 |
| 94 | 5,86 | 6,47 | | 0,70 | |
| 122 | 5,21 | 4,96 | 54,01 | 0,07 | 15,10 |
| KM vrk | NH ₄ -N | liukoinen N | kokonais N | liukoinen P | kokonais P |
| | mg/g TS | | | | |
| 38 | 2,1 | 2,5 | 26,3 | 0,44 | 9,1 |
| 50 | 0,31 | 5,8 | | | |
| 66 | 0,88 | 1,3 | | 0,42 | 8,5 |
| 94 | 0,05 | 0,3 | | 0,32 | |
| 122 | 0,34 | 0,4 | 19,4 | 0,0 | 6,9 |